E1446
04
66
Vegyészet

revista de chimie

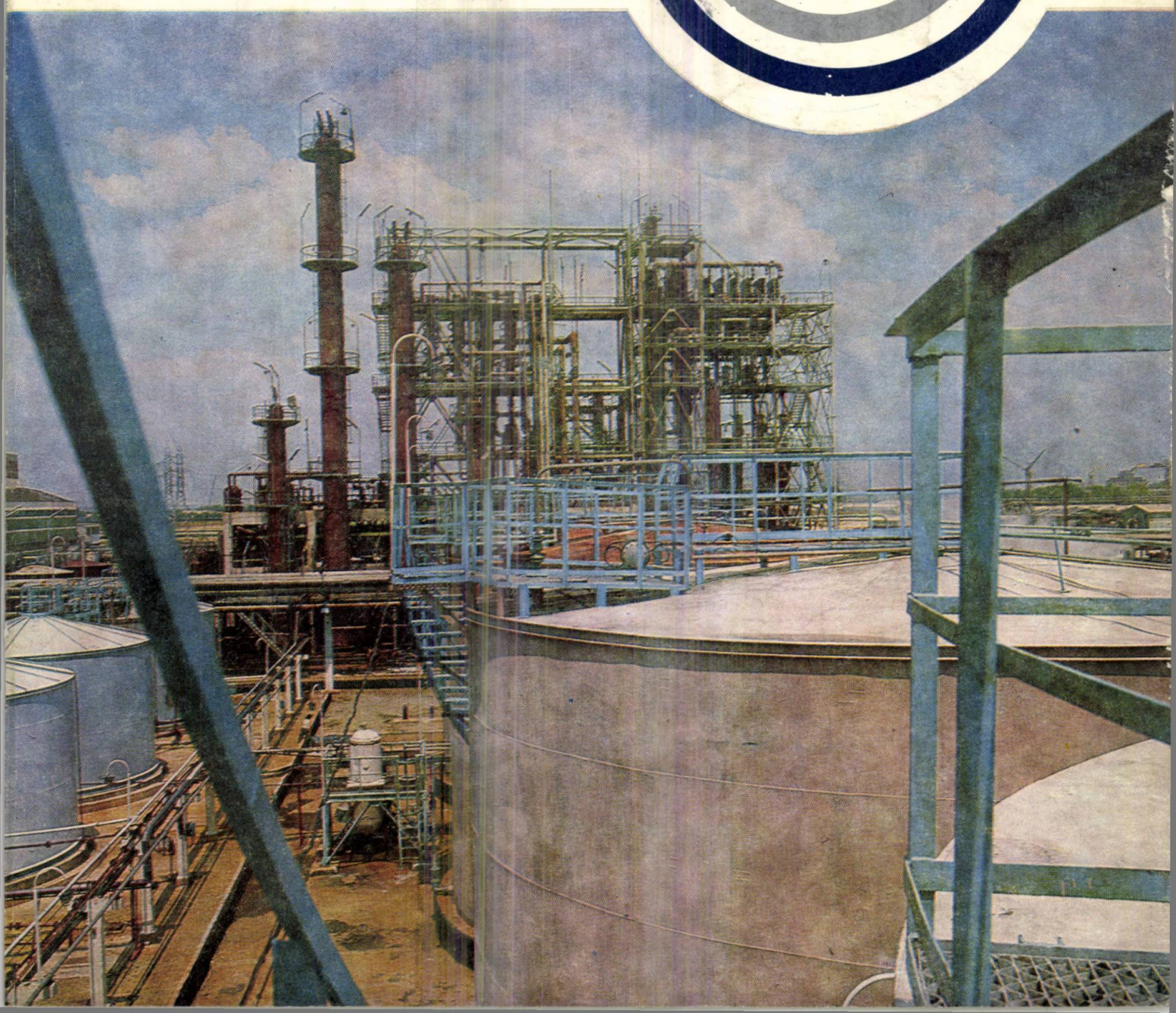
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

1986 NOV 1 1

iulie 1986
vol. 37 pag. 557—652
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (7) 557—652 (1986)

REFERÁLVA

7



romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA — ROMANIA

Telephone: 86405 • Telex: 41246; 41353 clich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

— Chemical fertilizers:
- nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
- phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
- complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)

— Chemical inorganic and organic products
— Compressed and liquified gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
— Polymers
— Catalysts for the chemical industry
— Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independentei Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varşovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iulie 1986
vol. 37, pag. 557 — 652
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (7) 557 — 652 (1986)

7

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. A. CHIRVASE, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. POPA, G. MUSCA, R. GIURCĂ, F. MACOVEI și R. BULĂCEANU
Model matematic al bioconversiei alcoolului etilic la acetaldehidă 561

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, T. STAN, R. DIACONESCU, A. BREINER, V. ANASTASIU, L. VINȚAN, V. MIRON și G. BUCHHOLZER
Tehnologie pentru obținerea metil-*terț*-butileterului și a butenelor liniare de puritate avansată 566

I. ILIUȚĂ și M. BULEARCĂ
Oxidarea catalitică în fază lichidă a hidrocarburilor naftenice 574

M. IOVU, O. M. ABD EL HAFEZ și B. WADAYO
α,α'-*Bis*(N-3 și 4-hidroxipiperidino)-*p*-xileni 578

S. FLOREA
Utilizarea reacției Herz în scopul obținerii de benzofurobenztiazoli 583

QIU XING-CHU, ZHU XING-QUAN și ZHANG LIN
Studiul reacției de culoare a cobaltului (II) cu 5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluen (5-Cl-PADAT). Aplicații 586

I. GRECU, R. SĂNDULESCU și M. NEAMȚU
Combinații complexe ale unor bioelemente cu aminoacizi. III. Complecși simpli și micști ai Mn(II), Cu(II) și Zn(II) cu aminoacizi 589

C. STRĂTULĂ, I. CHEȚA, I. TALIANU și S. LATTAS
Calculul pierderilor de monoetanolamină prin vaporizare la vîrful coloanelor de absorbție a H_2S și CO_2 596

G. JINESCU și N. DINU
Spălarea precipitatelor de filtrare 604

R. Z. TUDOSE și F. VITAN
Curgerea lichidelor în filme subțiri. III. Verificarea experimentală a modelului zonei cu valuri stabilizate pentru lichide newtoniene 611

W. GURGACZ și V. MARINOIU
Rezultate și observații asupra dinamicii proceselor de fracționare 620

SCURTE COMUNICĂRI

S. DUMITRESCU, L. ONICIU, Ș. AGACHI și L. FISCHER
Studiul regimului dinamic de funcționare a unei baterii de pile de combustie de 10 kW 626

A. PAVEL
Efectele acțiunii gheții în condițiile racordurilor inferioare ale rezervoarelor sferice pentru gaze lichefiate 628

• Biotehnologie 641 • Brevete 560, 573, 582, 595, 603, 630 • Documentare 644 • Noutăți pe meridiane 633 • Recenzii 577, 585, 625, 632, 643

Coperta: Întreprinderea Chimică Dudești — București

CONTENTS

A. A. CHIRVASE, M. D. CARAMIHAI. E. MARICA, A. POPA, G. MUSCA, R. GIURCĂ, F. MACOVEI, R. BULĂCEANU

Mathematic Model of the Bioconversion of Ethyl Alcohol to Acetaldehyde 561

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, T. STAN, R. DIACONESCU, A. BREINER, V. ANASTASIU, L. VINŢAN, V. MIRON, G. BUCHHOLZER

Method for the Manufacturing of Methyl-*tert*-butylether and of Linear High Purity Butenes 566

I. ILIUŢĂ, M. BULEARCĂ

Catalytic Oxidation in Liquid Phase of the Naphthenic Hydrocarbons 574

M. IOVU, O. M. ABD EL HAFEZ, B. WADAYO

α,α -bis(N-3 and 4-hydroxypiperidine)-*p*-xylene 578

S. FLOREA

Use of Herz Reaction for the Manufacturing of Benzofurobenzthiazoles 583

QIU-XING-CHU, ZHU-XING-QUAN, ZANG LIN

Study of the Colour Reaction of Cobalt (II) with 5-(5-chloro-2-piridilazo) 2,4-diaminotoluene (5-Cl-PADAT). Applications 586

I. GRECU, R. SĂNDULESCU, M. NEAMŢU

Complex Compounds of Some Bioelements with Aminoacids. III. Simple and Mixed Compounds of Mn (II), Cu (II), Zn (II) with Aminoacids 589

C. STRĂTULĂ, I. CHEŢA, I. TALIANU, S. LATTAS

Computation of the Monoethanolamine Losses by Vaporization at the Top of the H_2S and CO_2 Absorption Column 596

G. JINESCU, N. DINU

Washing or Filtering Precipitates 604

R. Z. TUDOSE şi F. VITAN

Flow of Liquids in Thin Films. III. Experimental Study of the Area Model with Stabilized Waves for Newtonian Liquids 611

W. GURGACZ şi V. MARINOIU

Results and Remarks on the Dynamics of Fractioning Processes 620

BRIEF REPORTS

S. DUMITRESCU, L. ONICIU, S. AGACHI, L. FISCHER

Study of the Operating Dynamics of a 10 kW Combustion Battery 626

A. PAVEL

Effects of Ice Action under the Conditions of the Lower Connections of the Liquified Gas Spherical Tanks 628

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. КИРВАСЕ, М. Д. КАРАМИХАЙ, Е. МАРИКА, А. ПОПА, Г. МУСКЭ, Р. ДЖУРКЭ, Ф. МАКОВЕЙ, Р. БУЛЭЧАНУ

Математическая модель биоконверсии этилового спирта в ацетальдегид 561

И. МУЖА, Д. ГОЙДЯ, Н. МЭРКУЛЕСКУ, Т. СТАН, Р. ДЬЯКОНЕСКУ, А. БРАЙНЕР, В. АНАСТАСИУ, Л. ВИНЦАН, В. МИРОН Г. БУХХОЛЬЦЕР

Технология получения метил-трет-бутилэфира и линейных бутенов высокой чистоты 566

И. ИЛИУЦЭ, М. БУЛЯРКЭ

Каталитическое окисление в жидкой фазе нафтеновых углеводородов 574

М. ИОВУ, О. М. АБД ЕЛЬ ХАФЕЗ, Б. ВАДАЁ

α, α-бис(N-3 и 4-гидроксипиперидино)-п-ксилолы 578

С. ФЛОРЯ

Применение реакции Герц с целью получения бензофуробензтиазолов 583

КЮ КСИНГ-ЧУ, ЖУ КСИНГ-КАН, ЗАНГ ЛИН

Изучение цветной реакции кобальта (II) с 5-(5-хлоро-2-пиридилазо)-2,4-диаминотолуолом (5-Cl-ПАДАТ). Применение 586

И. ГРЕКУ, Р. СЭНДУЛЕСКУ, М. НЯМЦУ

Комплексные соединения некоторых биоэлементов с аминокислотами. III. Простые и смешанные комплексы Mn(II), Cu(II) и Zu(II) с аминокислотами 589

К. СТРЭТУЛЭ, К. КЕЦА, И. ТАЛЬЯНУ, С. ЛАТТАШ

Расчет потерь моноэтаноламина испарением на верху колонн абсорбции H_2S и CO_2 596

Г. ЖИНЕСКУ, Н. ДИНУ

Отмывка осадков фильтрования 604

Р. З. ТУДОСЕ, Ф. ВИТАН

Течение жидкостей в тонких пленках. III. Экспериментальная проверка модели зоны со стабилизованными волнами для нютоновских жидкостей 611

В. ГУРГАЧ, В. МАРИНОЮ

Результаты и замечания по динамике процессов фракционирования 620

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. ДУМИТРЕСКУ, Л. ОНИЧУ, С. АГАКИ, Л. ФИШЕР

Изучение динамического режима работы батареи топливных элементов мощности 10 квт 626

А. ПАВЕЛ

Эффекты действия льда в условиях нижних соединений сферических резервуаров для сжиженных газов 628

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Plant Dudeşti—Bucureşti

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: нефтехимической комбинат Дудешть—Бухарест

INHALT

A. A. CHIRVASE, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. POPA, G. MUSCA, R. GIURCĂ, F. MACOVEI, R. BULĂCEANU

Mathematisches Modell der Biokonversion des Äthylalkohols zu Azetaldehyd 561

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, T. STAN, R. DIACONESCU, A. BREINER, V. ANASTASIU, L. VINŢAN, V. MIRON, G. BUCHHOLZER

Verfahrenstechnik für die Herstellung des Methyl-*tert*-butylethers und der hochreinen gradkettigen Butene 566

I. ILIUŢĂ, M. BULEARCĂ

Katalytische Oxydation in der flüssigen Phase der Naphtenkohlenwasserstoffe 574

M. IOVU, O. M. ABD EL HAFEZ, B. WADAYO

α,α′-Bis(N-3 und 4-Hydroxypiperidin)-*p*-xylol 578

S. FLOREA

Anwendung der Herz'schen Reaktion bei der Herstellung der Benzofurobenzthyazole 583

QIU XING-CHU, ZHU XING-QUAN, ZHANG LIN

Untersuchung der Farbreaktion des Cobalts (II) mit 5-(5-Chlor-2-pyridylazo)-2,4-diamino-toluol (5-Cl-PADAT). Anwendungen 586

I. GRECU, R. SĂNDULESCU, M. NEAMŢU

Komplexe Kombinationen einiger Bioelemente mit Aminosäuren. III. Einfache und gemischte Verbindungen von Mn (II), Cu(II) und Zn(II) mit Aminosäuren 589

C. STRĂTULĂ, I. CHEŢA, I. TALIANU, S. LATTAS

Rechnung der Verluste an Monoethanolamin durch Verdampfung an den Kopf der Absorptionssäulen für H_2S und CO_2 596

G. JINESCU, N. DINU

Das Waschen der Filtrierungspräzipitate 604

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Strömung der Flüssigkeiten in dünnen Filmen. III. Experimentelle Prüfung des Modells der Zone mit stabilisierten Wellen für newtonische Flüssigkeiten 611

W. GURGACZ, V. MARINOIU

Ergebnisse und Betrachtungen über die Dynamik der Fraktionierungsprozesse 620

KURZBERICHTE

S. DUMITRESCU, L. ONICIU, S. AGACHI, L. FISCHER

Untersuchung des dynamischen Betriebsregyms einer Brennfeilenbatterie von 10 kW 626

A. PAVEL

Effekte der Eiswirkung in den Bedingungen der unteren Verbindungen der sphärischen Behälter für flüssige Gase 628

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das chemische Kombinat Dudeşti – Bucureşti.

SOMMAIRE

A. A. CHIRVASE, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. POPA, G. MUSCA R. GIURCĂ, F. MACOVEI, R. BULĂCEANU

Modèle mathématique de la biconversion de l'alcool éthylique à l'acétaldéhyde 561

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, T. STAN, R. DIACONESCU, A. BREINER, V. ANASTASIU, L. VINŢAN, V. MIRON, G. BUCHHOLZER

Technologie pour l'obtention du méthyle-tert-butyléther et des butènes linéaires à pureté avancée 566

I. ILIUŢĂ, M. BULEARCĂ

Oxydation catalytique en phase liquide des hydrocarbures naphténiques 574

M. IOVU, O. M. ABDEL HAFEZ, B. WADAYO

α,α′-Bis(N-3-et 4-hidroxypipérydine)-*p*-xylènes 578

S. FLOREA

Utilisation de la réaction Hertz dans le but de l'obtention des benzofurobenzthiazoles 583

QIU XING-CHU, ZHU XING-QUAN, ZHANG LIN

Etude de la réaction de couleur du cobalt (II) à 5-(5-chloro-2-pirydilazo)-2,4-diaminotoluen (5-Cl-PADAT). Applications 586

I. GRECU, R. V. SĂNDULESCU, M. NEAMŢU

Combinaisons complexes de quelques bioélements à aminoacides. III. Complexes simples et mixtes du Mn(II), Cu(II) et Zn(II) à aminoacides 589

C. STRĂTULĂ, I. CHEŢA, I. TALIANU, S. LATTAS

Calcul des pertes de monoéthanolamine par vaporisation au bout des colonnes d'absorption du H_2S et CO_2 596

G. JINESCU, N. DINU

Lavage des précipités de filtration 604

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Ecoulement des liquides en filmes minces. III. Vérification experimentale du modèle de la zone à ondes stabilisées pour liquides newtoniens 211

W. GURGACZ, V. MARINOIU

Resultats et observations sur la dynamique des processus de fractionnement 620

BRÈVES COMMUNICATIONS

S. DUMITRESCU, L. ONICIU, S. AGACHI. L. FISCHER

Etude du régime dynamique de fonctionnement d'une batterie de piles de combustion de 10 kW 626

A. PAVEL

Effets de l'action de la glace dans les conditions des raccords inférieurs des réservoires sphériques pour gaz liquefiés 628

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Entreprise Chimique Dudeşti – Bucureşti.

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA METOXI-DIALCHILAMINO s-TRIAZINELOR

Brevet R.S.R. nr. 87514

Procedeul conform invenţiei lărgeşte gama procedeelor de obţinere a metoxi — dialchilamino-s-triazinelor prin tratarea clorotriazinelor cu alcool metilic şi hidroxid de sodiu la reflux timp de 30 min (conform invenţiei principale cu descrierea 67832) şi constă în aceea că izolarea metoxiderivatului se face prin cristalizare din benzină de extracţie cu interval de distilare 70—100°C.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul de a utiliza solvent accesibil şi cu interval de fierbere mai scăzut.

Dosar nr. 111523
Data înregistrării: 04.07.83
Data publicării: 30.09.85
Int. Cl[3]: C07D251/02
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic Brazi, Ploieşti

PROCEDEU PENTRU ESTERIFICAREA TRIETANOLAMINEI CU ACIZI GRAŞI SUPERIORI

Brevet R.S.R. nr. 88182

Prin procedeul de esterificare a trietanolaminei cu acizi graşi superiori conform invenţiei, reacţia se desfăşoară la 160—170°C, timp de 2—3h, în prezenţa metoxidului de sodiu în concentraţie de 0,1—0,2%, în greutate.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
— elimină solventul organic, ceea ce determină o puritate avansată a produsului de esterificare, precum şi condiţii de toxicitate şi inflamabilitate complet reduse;
— elimină problemele de coroziune prin utilizarea alcoxizilor alcalini, în concentraţii de lucru mici;
— temperaturile de lucru relativ ridicate, reduc timpul de reacţie şi permit conducerea procesului către o esterificare completă a trietanolaminei;
— produsul de esterificare a trietanolaminei cu acizi graşi superiori este de puritate avansată şi prezintă proprietăţi ale lanolinei, ceea ce asigură utilizarea lui în compoziţiile de gresare folosite în tehnologiile de obţinere a pieilor finite.

Dosar nr. 112217
Data înregistrării: 30.09.83
Data publicării: 30.12.85
Int. Cl[3]: C08G63/40
Titular: Întreprinderea Chimică „Stela", Bucureşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA BISULFATULUI DE POTASIU

Brevet R.S.R. nr. 88270

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea bisulfatului de potasiu cristalin, produs ce se utilizează pentru pasivarea organelor de asamblare acoperite electrochimic cu cadmiu, pentru a conferi produselor o rezistenţă sporită la coroziune.

Procedeul constă în îndepărarea impurităţilor conţinute în materiile prime utilizate, respectiv sulfat de potasiu tehnic de concentraţie 95%, acid sulfuric tehnic de concentraţie 70—98% şi apă sau soluţie — mumă (recirculată de la filtrarea cristalelor de bisulfat de potasiu), prin filtrare la o temperatură de 55—85°C. După aceasta timp de 0,25—1,5 h are loc reacţia la o temperatură de 60—97°C, urmată de cristalizare la o temperatură de 5—22°C; ca agent de răcire se foloseşte apa curentă. Se formează bisulfatul cristalin care se separă prin filtrarea sub vid de soluţia mamă, care mai conţine acid sulfuric şi bisulfat de potasiu.

Avantajele aplicării invenţiei constau în obţinerea unui produs de înaltă puritate, concomitent cu reducerea costurilor de fabricaţie şi cu evitarea pericolelor de explozie.

Dosar nr. 112847
Data înregistrării: 14.12.83
Data publicării: 30.12.85
Int. Cl[3]: C01D5/0011// C01D5/02
Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti

PROCEDEU PENTRU SINTEZA SELECTIVĂ A DERIVAŢILOR N-MONOALCHILAŢI AI CICLOHEXILAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 86262

Procedeul de sinteză selectivă a derivaţiilor N-monoalchilaţi ai ciclohexilaminei are loc prin aminoliza catalitică reductivă a compuşilor oxigenaţi corespunzător în flux continuu şi în fază gazoasă şi constă în reacţia de aminoliză a combinaţiilor organice oxigenate alifatice $C_1—C_8$ normale sau ramificate din grupa alcoolilor, aldehidelor şi cetonelor la un raport molar ciclohexilamină/compus oxigenat, situat în domeniul 1/0,5—0,75 şi hidrogen/ciclohexilamină peste 30/1, la temperaturi cuprinse între 120 şi 180° C şi presiune de 15 şi 20 bar.

Aplicarea invenţiei asigură între alte avantaje, fabricarea tuturor derivaţilor N-monoalchilaţi ai ciclohexilaminei pe o singură instalaţie.

Dosar nr. 108998
Data înregistrării: 09.11.82
Data publicării: 28.02.85
Int. Cl[3]: C07C87/36
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU DE SEPARARE A DIALILAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 86395

Invenţia se referă la un procedeu de separare a dialilaminei din produsul brut al reacţiei de sinteză.

Amestecul de dialilamină, trialilamină şi apă obţinut prin distilarea monoalilaminei din produsul brut de reacţie se introduce într-o coloană de distilare. Stratul superior din azeotropul dialilamină — apă, obţinut ca produs de vîrf, se distilă continuu într-o a doua coloană obţinîndu-se un al doilea azeotrop dialilamină — apă ca fracţie de vîrf şi dialilamina 98% ca produs de blaz. Azeotropul dialilamină — apă se separă la o temperatură cuprinsă între 30—87°C, într-un strat organic ce se recirculă în a doua coloană de distilare şi într-un strat apos care recirculă la prima coloană de distilare împreună cu stratul apos al fracţiei de vîrf de la această coloană de distilare.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:
— se elimină consumul de săruri anorganice sau de hidroxizi alcalini necesari pentru separarea fazelor de amestecuri de dialilamină-apă;
— se micşorează coroziunea instalaţiei, care se poate confecţiona din oţel obişnuit;
— se micşorează consumurile energetice.

Dosar nr. 110524
Data înregistrării: 02.04.83
Data publicării: 28.02.85
Int. Cl[3]: C07C87/24
Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, Judeţul Sibiu
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA OLEFINELOR $C_2—C_4$ PRIN CONVERSIE CATALITICĂ

Brevet R.S.R. nr. 87413

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a olefinelor $C_2—C_4$ prin conversia catalitică a metanolului, folosind drept catalizatori zeoliţi modificaţi prin schimb ionic.

Reacţia de conversie are loc la temperatura de 300—420°C, la presiunea normală, la viteze spaţiale ale metanolului lichid de 0,2—2, folosind un zeolit modificat prin schimb ionic cu Mg^{2+}, iar în matrice, prin adaosuri de Sb şi/sau Mn, conţinutul de metanol în apele de reacţie putînd fi schimbat conform necesităţilor procesului de obţinere a proteinelor, prin controlul conversiei metanolului introdus în zona de reacţie.

Avantajele invenţiei constau în faptul că permite mărirea randamentului de obţinere a olefinelor cu greutate moleculară mică, micşorînd în acelaşi timp cantitatea de ape metanolice rezultate şi procesele de epurare care sînt constisitoare.

Dosar nr. 111385
Data înregistrării: 23.06.83
Data publicării: 30.08.85
Int. Cl[3]: C07C11/04// C07C11/06
Titular: Combinatul Petrochimic Brazi, Ploieşti

ANA AURELIA CHIRVASE
MIHAI DAN CARAMIHAI
EUGEN MARICA
AUREL POPA
GAVRIL MUSCA
RADU GIURCĂ
FLORICA MACOVEI
RADU BULĂCEANU

Model matematic al bioconversiei alcoolului etilic la acetaldehidă

C.Z.: 547.262: 547.281.2

Se prezintă optimizarea procesului de bioconversie a alcoolului etilic la acetaldehidă prin realizarea unui model matematic care corelează viteza de avansare a biooxidării şi fiecare dintre variabilele de proces — temperatură, pH şi concentraţie iniţială de substrat. Pentru rezolvarea problemelor de calcul numeric, s-a elaborat un pachet de programe aplicabil cu minimum de modificări modelelor de cinetică enzimatică linearizabile în parametri.

This paper deals with the improvement of the bioconversion process of ethyl alcohol to acetaldehyde by means of a mathematic model which correlates the biooxidation rate to each of the process variables-temperature, pH and the initial concentration of the underlayer. For the solving of the numerical calculus, a set of programs has been drawn up which may be applied with the slightest modifications to the models of enzymatic kinetics.

Излагается оптимизация процесса биоконверсии этилового спирта в ацетальдегид с помощью математической модели, связывающей скорость биоокисления с каждым из переменных процесса — температура, pH и начальная концентрация субстрата. Для решения проблем числового расчета был разработан комплект программ, приложимый с минимальной модификацией к моделям энзиматической кинетики с линейными параметрами.

Criza energetică a evidenţiat necesitatea de a substitui tehnologiile chimice clasice, mari consumatoare de energie, cu tehnologii moderat consumatoare de energie, ceea ce a determinat abordarea tot mai largă în laboratoarele de specialitate a înlocuirii procedeelor de cataliză chimică cu bioprocese de conversie enzimatică, ce se desfăşoară la temperatura ambiantă şi la presiune atmosferică.

Deoarece s-a demonstrat că alcooloxidaza, enzima cheie de preluare a metanolului în drojdiile metilotrofe, oxidează alcooli alifatici primari la aldehidele corespunzătoare [1—3] folosind direct oxigenul ca acceptor de electroni, conform reacţiei:

$$R-CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{alcooloxidază}} R-CH=O + H_2O_2$$

în prezent, se studiază utilizarea acestei enzime în obţinerea prin bioconversie a acetaldehidei din alcool etilic şi a formaldehidei din metanol.

Cercetările prezentate în această lucrare au avut ca scop determinarea optimului parametrilor: temperatură, *p*H şi concentraţie de substrat, în cazul biooxidării etanolului la acetaldehidă. Reacţia a fost catalizată de un preparat enzimatic de alcooloxidază obţinută prin biosinteză în sistem semicontinuu de lucru, cultivînd drojdia metilotrofă Candida sp. IECB P 14 m, în bioreactor de laborator de tip air — lift [4].

Pentru caracterizarea evoluţiei optime a bioconversiei, s-au stabilit modele matematice deterministe, care să exprime în mod adecvat, corelaţiile dintre viteza de avansare a biooxidării şi fiecare dintre parametrii determinanţi studiaţi — (*p*H, temperatură şi concentraţie iniţială de substrat), urmărindu-se, în principal, cunoaşterea tipurilor de legi ce guvernează cinetica bioprocesului abordat şi calculul valorilor optime de concentraţie de substrat, temperatură şi *p*H ce conduc la viteze maxime de avansare a bioconversiei.

Partea experimentală

S-a stabilit iniţial un protocol de lucrări, astfel conceput încît să se scoată în evidenţă în experimentele efectuate, în fiecare caz, influenţa unui singur parametru asupra biooxidării, celelalte componente ale biosistemului fiind menţinute constante, în condiţii standardizate.

Lucrările au fost efectuate utilizînd un reactor de bioconversie — balon cu agitare montat pe agitator reciprocant, funcţionînd la viteza maximă (agitator de tip Kutesz — R.P.U.) şi un raport volum de reacţie/volum total — 3 ml/25 ml.

Ing. ANA AURELIA CHIRVASE, ing. MIHAI DAN CARAMIHAI, biofiz. EUGEN MARICA, biolog AUREL POPA, ing. GAVRIL MUSCA, dr. biolog. RADU GIURCĂ şi dr. biolog FLORICA MACOVEI, ICECHIM — Bucureşti, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.
Dr. ing. RADU BULĂCEANU, ICECHIM — Bucureşti.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ETANOLULUI REZIDUAL ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE BIOCONVERSIE

Nr. crt.	Temperatură, °C	Concentrație etanol rezidual, % gr. timp min						
		0	10	20	30	40	50	60
1	25	0,400	0,368	0,345	0,335	0,310	0,295	0,282
2	30	0,400	0,366	0,344	0,331	0,300	0,292	0,271
3	35	0,400	0,383	0,360	0,347	0,329	0,319	0,319
4	40	0,400	0,382	0,375	0,367	0,360	0,360	0,356
5	45	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400

Tabelul 2

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ETANOLULUI REZIDUAL, ÎN FUNCȚE DE *p*H-UL DE BIOCONVERSIE

Nr. crt.	*p*H	Concentrație etanol rezidual, % gr. timp, min						
		0	10	20	30	40	50	60
1	5,0	0,200	0,189	0,185	0,182	0,181	0,180	0,178
2	6,0	0,200	0,182	0,175	0,169	0,160	0,156	0,146
3	7,0	0,200	0,178	0,165	0,139	0,130	0,115	0,099
4	7,5	0,200	0,175	0,159	0,141	0,123	0,110	0,094
5	8,0	0,200	0,179	0,162	0,145	0,131	0,118	0,100
6	9,0	0,200	0,180	0,166	0,143	0,136	0,130	0,120
7	10,0	0,200	0,188	0,178	0,170	0,158	0,144	0,134

Tabelul 3

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ETANOLULUI REZIDUAL, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ A SUBSTRATULUI

Nr. crt.	Concentrație inițială etanol, mM	Concentrație etanol rezidual, % gr. timp, min						
		0	10	20	30	40	50	60
1	10	0,040	0,028	0,021	0,016	0,0086	0,0060	0,0034
2	25	0,100	0,077	0,065	0,060	—	0,038	0,028
3	50	0,200	0,175	0,159	0,141	0,123	0,100	0,094
4	75	0,300	0,279	0,256	0,233	0,214	0,206	0,182
5	100	0,400	0,366	0,344	0,331	0,300	0,292	0,271
6	150	0,600	0,568	0,538	0,518	0,495	0,483	0,454

Alegerea unei viteze maxime de agitare și a unui raport mic volum util/volum total a avut ca scop asigurarea unui transfer optim de masă și includerea în sistem a unei cantități cît mai mari de aer, pentru ca oxigenul necesar procesului să nu devină, prin lipsă, limitator al desfășurării acestuia.

Termostatarea bioprocesului a fost realizată prin montarea agitatorului în baie ultratermostat, iar *p*H-ul reacției a fost menținut constant pe parcursul unui experiment, soluția de etanol ca substrat și preparatul enzimatic de alcooloxidază fiind obținute în soluții tampon de *p*H adecvat.

Durata reacției a fost de 60 min; începînd cu momentul de start, din 10 în 10 min s-au luat probe pentru analiza desfășurării reacției.

Stoparea bioconversiei la timpii de probe considerați s-a efectuat prin inactivarea enzimei la *p*H acid (0,2 ml HCl 4 N adăugați în probă).

S-a menținut constantă activitatea alcooloxidazică în toate experimentele efectuate, la 1,0—1,2 U.I./ml soluție de bioconversie. (O unitate de activitate alcooloxidazică este definită ca fiind cantitatea de enzimă ce formează un μmol H_2O_2/min la 25°C, conform metodei de dozare [5]).

Determinarea concentrației etanolului și a concentrației acetaldehidei în probele de bioproces analizate s-a efectuat prin cromatografie în fază gazoasă, folosind standarde externe de alcool și aldehidă.

Date experimentale

Concentrațiile reziduale de substrat (etanol) determinate în experimentele efectuate sînt prezentate în tabelele 1—3.

Conform datelor experimentale din tabelul 1, intervalul optim de avansare a bioconversiei în funcție de temperatură este 25—35°C, la 40°C reacția desfășurîndu-se cu viteză redusă, iar la 45°C biooxidarea fiind practic nulă.

Datele din tabelul 2 indică o activitate redusă a enzimei la valori de *p*H = 5,0 și 6,0 pe cînd la *p*H

alcalin (pH = 9,0 şi 10,0) este inhibată mai puţin bioconversia decît în domeniu acid; domeniul neutru spre slab alcalin (pH = 7,0 şi 8,0) constituie domeniul optim pentru oxidarea enzimatică.

Analizînd datele din tabelul 3, rezultă că în domeniul de concentraţii iniţiale de substrat (S = 10 — 50 mM) conversia etanolului este de peste 50% după 60 min de reacţie.

Abordarea matematică

Dependenţa vitezei de avansare a bioconversiei de temperatura de bioproces a fost reprezentată matematic printr-o lege de tip Arrhenius [1]:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{R}\cdot\frac{1}{T}} \quad (1)$$

în care:

k este constanta de reacţie a bioconversiei, min^{-1};
Ea — energia de activare, kcal/mol;
R — constanta gazelor, kcal/mol/K;
T — temperatura absolută, K.

Variaţia activităţii enzimatice în funcţie de pH-ul de reacţie s-a reprezentat printr-o ecuaţie de tip [6]:

$$v = \frac{A\,(P - P_{min})}{K_p + p + g_p + p^2} \quad (2)$$

v este viteza de avansare a bioconversiei, % gr./min;
p — valoarea pH;
A — constantă de proces, % gr./min;
K_p — constantă saturare, u.pH;
g_p — constantă de inhibiţie;
P_{min} — valoare pH la care activitatea enzimatică devine nulă.

Din studiul datelor experimentale, s-a constatat că dependenţa vitezei de avansare a biooxidării de concentraţia iniţială de substrat urmează o cinetică de tip Michaelis — Menten, fără inhibiţie [7]:

$$v = \frac{V_{max}\cdot S}{K_M + S} \quad (3)$$

unde:

V_{max} este viteza maximă de avansare a bioconversiei, g%/min;
S — concentraţia iniţială de substrat, % gr.;
K_M — constanta Michaelis-Menten, % gr.

Pentru calculul coeficienţilor modelelor propuse, astfel încît acestea să reprezinte cu eroare minimă corelaţiile experimentale, s-a folosit ca instrument de lucru metoda celor mai mici pătrate (MCMMP) şi s-au luat în consideraţie seturile de date de măsură, astfel încît numărul de date să fie mai mare, sau cel puţin egal cu numărul parametrilor de determinat [8].

În aceste condiţii, funcţia de eroare $F(\theta)$ fiind egală cu:

$$F(\theta) = \sum_{t=1}^{N} E^2(t, \theta) \quad (4)$$

$$E(t, \theta) = y(t) - y_M(t, \theta) \quad (5)$$

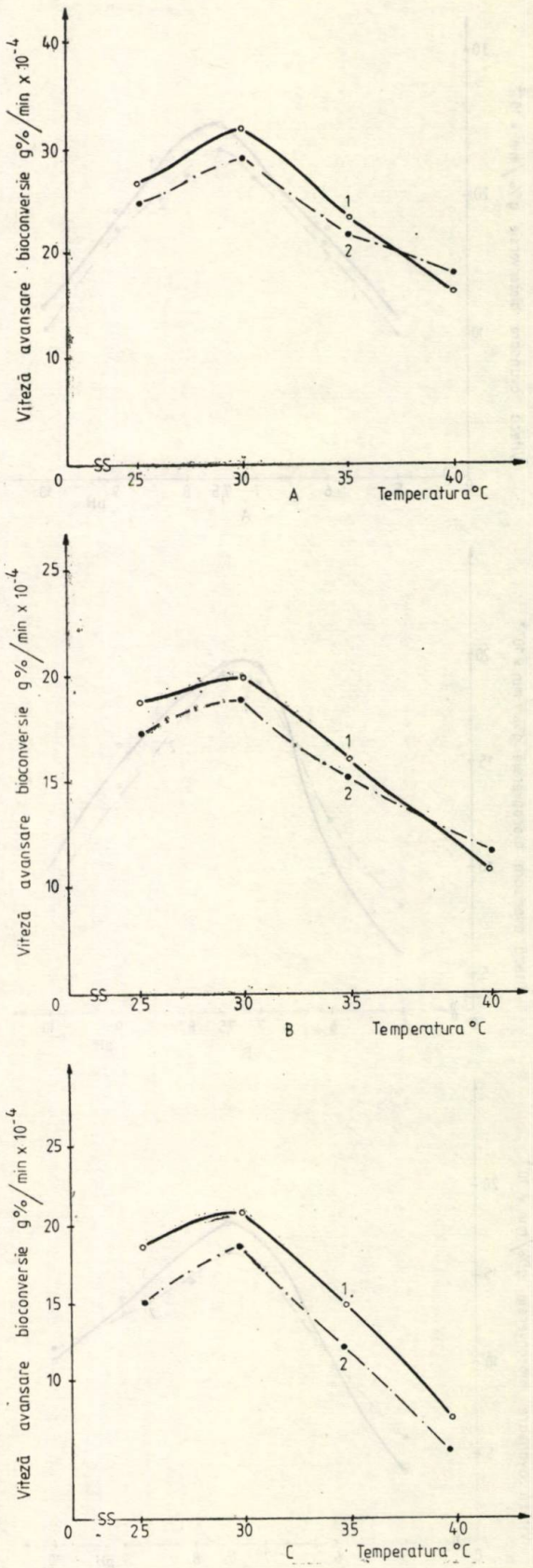


Fig. 1. Viteza de avansare a bioconversiei în funcţie de temperatura de reacţie:
—— 1 experiment; · — · — · 2 model; *A* — timp 10 min; *B* — timp 30 min; *C* — timp 50 min.

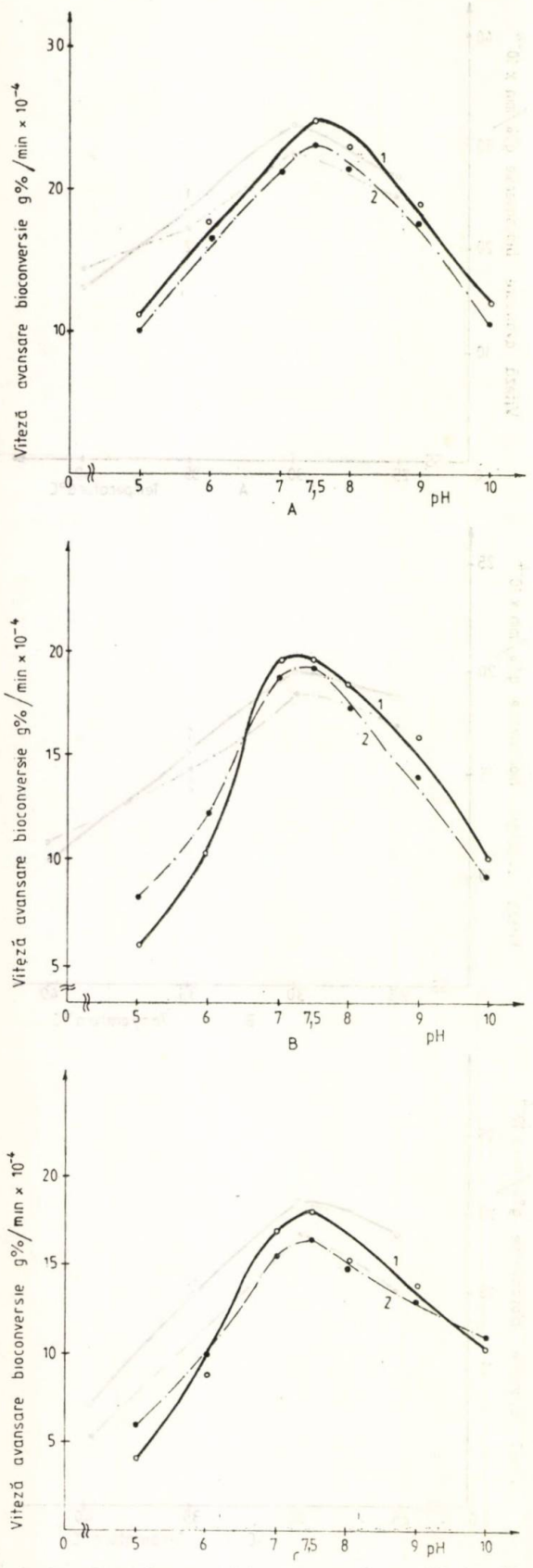


Fig. 2. Viteza de avansare a bioconversiei, în funcție de *p*H-ul de reacție:
—— 1 experiment; ·—·—· 2 model; *A* — timp 10 min; *B* — timp 30 min; *C* — timp 50 min.

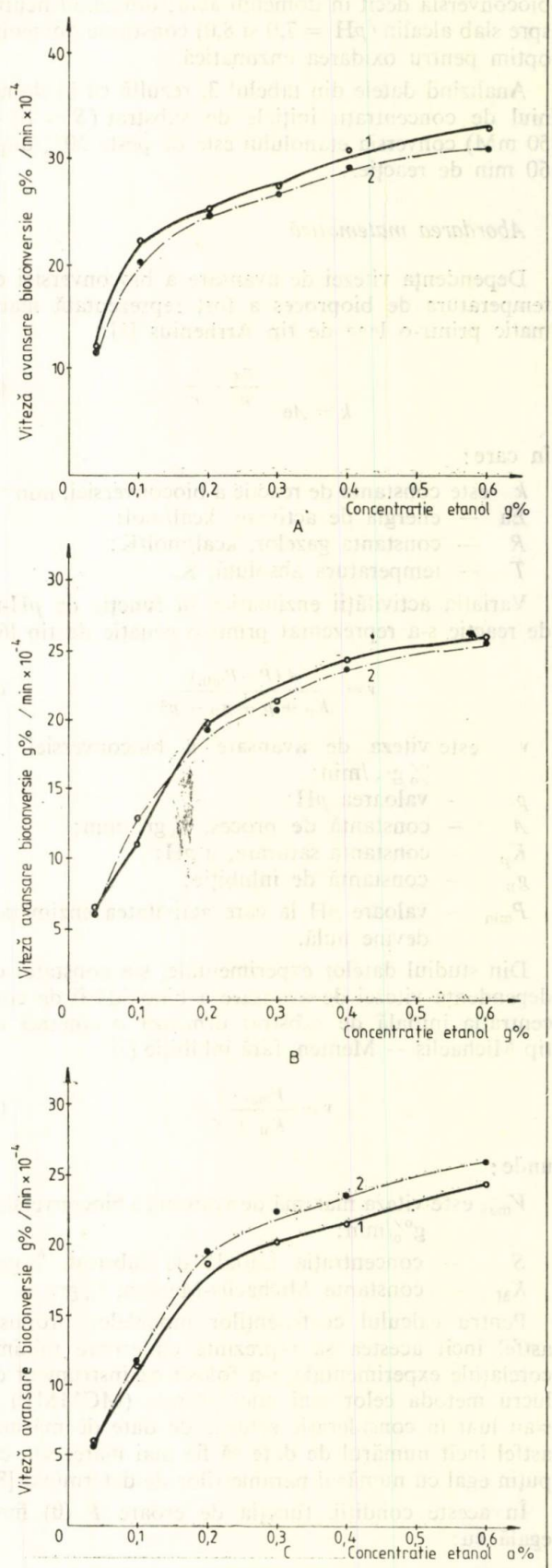


Fig. 3. Viteza de avansare a bioconversiei, în funcție de concentrația inițială de substrat:
—— 1 experiment; ·—·—· 2 model; *A* — timp 10 min; *B* — timp 30 min; *C* — timp 50 min.

în care:

E este abaterea modelului față de funcția reală;

$y(t)$ — funcția reală;

$y_M(t,\theta)$ — funcția dată de model;

θ — vectorul parametrilor de determinat,

se estimează θ prin:

$$\hat{\theta} = \arg\min. F(\theta) \tag{6}$$

Dacă se notează:

$$y(t) = f^T \cdot \theta^x + z(t) \tag{7}$$

unde:

$\theta^x(\cdot)$ este vectorul real al parametrilor necunoscuți;

$z(\cdot)$ — zgomot;

$f(\cdot)$ — matricea coeficienților vectorului de ieșire,

se obține în final pentru calculul estimatorului lui θ (MCMMP):

$$\hat{\theta} = \left[\sum_{t=1}^{N} f(t)\cdot f^T(t)\right]^{-1} \cdot \left[\sum_{t=1}^{N} f(t)\cdot y(t)\right] \tag{8}$$

Ținînd cont de faptul că, în prelucrarea numerică a datelor, algoritmii implementați trebuie să se caracterizeze printr-o bună stabilitate numerică [9], s-a alcătuit un pachet de programe în Fortran V, rulat pe calculatorul Felix 256, ocupînd un spațiu de memorie de 8 K și utilizînd subrutine [10] de obținere de algoritmi stabili, de inversare, de exprimare a fiecărui model propus în parte și de reprezentare grafică a rezultatelor.

Deși pachetul de programe conține un număr mare de instrucțiuni, el se caracterizează prin versatilitate, precizia datelor și o largă aplicabilitate la studiul diferitelor cinetici enzimatice, care respectă modelele propuse, iar datele de măsură putînd fi prelucrate cu MCMMP.

Rezultate și discuții

În figurile 1—3 sînt reprezentate corelațiile experimentale, comparativ cu cele obținute prin modelare matematică, între viteza de avansare a bioconversiei și parametrii determinanți de proces.

Se obțin prin calcul:

a) caracterizarea efectului temperaturii de reacție:
- temperatura optimă de bioconversie = 30°C;
- energie de activare = 25,6 kcal/mol;
- abatere medie model = 3%,

b) caracterizarea efectului pH-ului de proces:
- pH optim de bioconversie = 7,5;
- valorile parametrilor modelului:
  $P_{min} = 3{,}5$; $A = 0{,}02$ g%/min.; $K_p = 0{,}267$ pH;
  $g_p = 0{,}025$ $(p\text{H})^{-1}$;
- abatere-medie model = 5%.

c) caracterizarea influenței concentrației inițiale de substrat (etanol):
- lipsa efectului de inhibiție pe tot domeniul de concentrație de etanol luat în considerație (10—150 mM);
- $V_{max} = 0{,}76$ mM/min;
- $K_M = 28$ mM;
- abatere-medie model = 3,5%;
- coeficient de corelație = 0,95.

Valoarea determinată ca optimă a temperaturii de biooxidare, conform modelului Arrhenius, concordă cu datele din literatura de specialitate [1, 2], care scot în evidență corespondența dintre temperatura de biosinteză a alcooloxidazei, stabilită în funcție de cerințele microorganismului producător și temperatura optimă de acțiune a acestei enzime.

De asemenea, se constată că în domeniul optim de pH (pH = 7—8), sistemul de bioconversie a alcoolului la aldehidă urmează o cinetică de tip Michaelis-Menten, fără inhibiție la concentrații inițiale de substrat pînă la valori de 150 mM, rezultat favorabil luat în considerație la aplicarea acestui tip de biooxidare pentru prepararea acetaldehidei.

Concluzii

1. Pe baza corelațiilor experimentale dintre viteza de avansare a bioconversiei și fiecare dintre parametrii: temperatură, pH, concentrație inițială de substrat, au fost stabilite modelele matematice cele mai adecvate ale evoluțiilor studiate; aceste modele au condus atît la cunoașterea legilor ce guvernează cinetica bioprocesului, cît și la calculul valorilor optime ale variabilelor de proces, ce determină viteze maxime de avansare a biooxidării etanolului.

2. Pachetul de programe care a permis rezolvarea problemelor de calcul numeric este versatil și suficient de general, astfel încît să poată fi aplicat cu minimum de modificări pentru studii de bioconversie și cinetică.

3. Valorile optime de temperatură, pH, concentrație inițială de substrat, determinate prin modelare matematică au făcut posibilă realizarea unui procedeu de laborator de bioconversie a etanolului la acetaldehidă, în reactor optimizat de bioproces și utilizînd un tip de preparat enzimatic cu activitate ridicată.

Bibliografie

1. KATO, S., OMORI, Y., TANI, Y. și OGATA, K., J. Biochem., nr. 64 1976, p. 341.
2. BARATTI, Y., COUDERC, R. și COONEY, C. L., Biotechn. and Bioeng. 20, nr. 2, 1978, p. 333.
3. SAHM, H. ARCH. Microbiol., 105, nr. 2, 1975, p. 179.
4. CHIRVASE, A. A., POPA, A., SAPCALIU, D., MARICA, E., DOBRESCU, D., MACOVEI, F. și POPESCU, M., Al 5-lea Simp. de Microbiol. Ind. și Biotehn. Iași, oct. 1985.
5. SAHM, H. și WAGNER, F., Europ. J. Biochem. 36, 1973, p. 250.
6. CARAMIHAI, M. D., DUMITRACHE, I., MUNTEANU, F., GIURCĂ, R., CHIRVASE, A. A., DOBRESCU, D. și MARICA, E., A 10-a Ses. de Comunicări Șt. a CC.. Rm. Vîlcea, Călimănești, 1984
7. JANSSEN, F. W. și RUELIUS, H. W., Biochim. Biophys. Acta, 151, 1968, p. 330
8. TERTIȘCO, M., STOICA, P., Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor, București, Ed. Academiei R. S. R., București, 1980, p. 98.
9. BUCUR, C., POPEEA, C. și SIMION, C., Calculul numeric, Ed. Didactică și Pedagogică-București, 1983, p. 53.
10. *** IBM Application Program System 1360, Scientific Subroutine Pack., Business Mach. Corp., 1970.

Intrat în redacție: 17.III.1986

ILIE MUJA
DUMITRU GOIDEA
NICOLAE MĂRCULESCU
TRAIAN STAN
ROMUL DIACONESCU
ANDREI BREINER
VALENTIN ANASTASIU
LUCIAN VINȚAN
VASILE MIRON
GÜNTER BUCHHOLZER

Tehnologie pentru obținerea metil-*terț*-butileterului și a butenelor liniare de puritate avansată

C.Z.: 661.715.313

Sînt tratate principalele aspecte teoretice ale procesului, privind influența mecanismului de reacție asupra selectivității reacției de adiție a metanolului la izobutena din fracțiunile C_4 de piroliză și cracare catalitică pe cationitul macroporos VIONIT — CS — 34, sursa de materii prime, flexibilitatea tehnologiei și cooperarea cu alte tehnologii, probleme de cataliză pe cationiții macroporoși, descrierea tehnologiei și performanțele procesului.

The main theoretical aspects of the process are presented, regarding the influence of the reaction mechanism on the selectivity of the addition of methanol to the isobutene in the pyrolysis and catalytic cracking C_4 fraction on the VIONIT-CS-34 macroporous cationite. The paper also deals with the source of raw materials, the suppleness of the method, the catalysis on macroporous cationites; it also describes the method and the performances of the process.

Обсуждаются главные теоретические аспекты процесса в отношении влияния механизма реакции на селективность реакции присоединения метанола к бутену фракций C_4 пиролиза и каталитического крекинга на макропористом катионите VIONIT-CS-34, источники сырья, гибкость технологии и кооперирование с другими технологиями, проблемы катализа на макропористых катионитах, описание технологии и достижения процесса.

Metil-*ter*-butileterul (MTBE) a devenit, după 1,3-butadienă, cel mai important derivat din fracțiunile de hidrocarburi C_4, producerea acestui eter asimetric constituind o nouă ramură a industriei petrochimice.

Tehnologia de obținere a MTBE prin reacția de adiție a metanolului la izobutena prezentă în unele fluxuri de hidrocarburi C_4 rezultate în industria petrochimică oferă importante avantaje producerii monomerilor C_4, atît de necesari la fabricarea de elastomeri și de materiale plastice. Alături de proprietățile înalt octanice pe care le prezintă, fiind un foarte bun înlocuitor al toluenului și tetraetilplumbului din supercarburanți, MTBE a devenit și cea mai importantă sursă de obținere din metanol a necesarului de benzină auto și de obținere a butenelor liniare de puritate avansată cu conținut redus în izobutenă.

Fabricarea butadienei prin procedeul modern de dehidrogenare oxidativă a butenelor liniare impune restricții în privința concentrației izobutenei în fluxul de alimentare. Calea uzuală pentru separarea izobutenei din fracțiunile de hidrocarburi C_4 constă în extracția chimică a acesteia cu acid sulfuric, urmată de descompunerea prin încălzire a esterilor formați, obținîndu-se izobutena și oligomeri ai izobutenei. Acest procedeu este caracterizat prin consumuri energetice ridicate și randamente inferioare în izobutenă, la care se mai adaugă: consum suplimentar de chimicale, coroziune avansată a utilajelor, poluarea mediului ambiant, investiție scumpă, cheltuieli de întreținere ridicate.

Pentru realizarea cauciucului butilic și a polibutenei-l semicristalină sînt necesare izobutenă și l-butenă de înaltă puritate. Ambii monomeri pot fi obținuți din fracțiunile de hidrocarburi C_4 în condiții deosebit de avantajoase prin tehnologia MTBE, la puritatea impusă de polimerizarea stereospecifică.

Separarea izobutenei din fracțiunile de hidrocarburi C_4, prin reacția acesteia cu metanolul, pe cationiți macroporoși studiată de ICITPR [1], realizează un înalt grad de extracție chimică a izobutenei, iar amestecul de butene liniare rezultat are un conținut redus de izobutenă încît poate constitui materia primă pentru oxidehidrogenarea la butadienă. Concomitent cu fluxul de butene liniare de puritate avansată, se obține MTBE care în amestec cu benzina auto dă un carburant cu cifra octanică ridicată [2], sau care poate fi descompus catalitic la izobutenă de înaltă puritate și metanol.

Dr. chim. ILIE MUJA, dr. ing. DUMITRU GOIDEA și dr. ing. NICOLAE MĂRCULESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

Ing. TRAIAN STAN, ing. ROMUL DIACONESCU și ing. ANDREI BREINER, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

Ing. VALENTIN ANASTASIU, ing. LUCIAN VINȚAN, chim. VASILE MIRON și chim. GÜNTER BUCHHOLZER, Combinatul Petrochimic — Borzești.

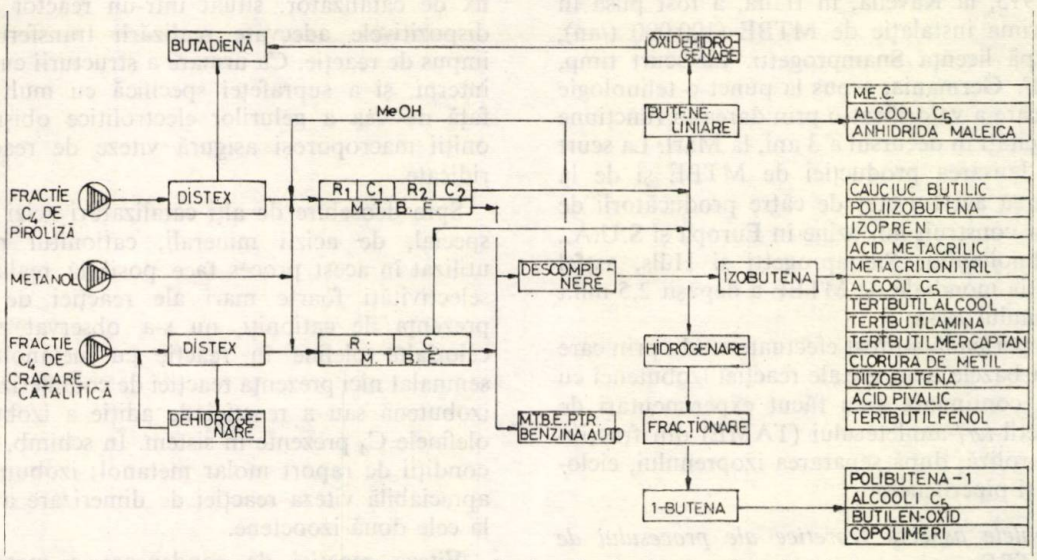


Fig. 1. Integrarea tehnologiei MTBE în blocul de tehnologii ce realizează chimizarea complexă a fracțiunilor C_4 de piroliză și cracare catalitică.

Cea mai importantă sursă de izobutenă pentru producerea de MTBE o constituie fracțiunile de hidrocarburi C_4 rezultate din procesele de cracare catalitică și piroliză. În tabelul 1 se prezintă compoziția acestor fracțiuni care conțin în principal butan 1, butene și butadienă. Din cauza volatilităților relative foarte apropiate, izobutena, 1-butena, izobutanul și butadiena nu pot fi separate prin fracționare și, de aceea, într-o primă operație, fracțiunea C_4 de piroliză este supusă separării butadienei prin distilare extractivă cu solvenți selectivi. Amestecul de butene rezultat după această operație, cu un conținut ridicat în izobutenă și 1-butenă (tabelul 2), constituie materia primă pentru obținerea de MTBE și de 1-butenă de înaltă puritate (tabelul 3).

Tabelul 1

COMPOZIȚIA FRACȚIUNILOR DE HIDROCARBURI REZULTATE DIN PROCESELE DE CRACARE CATALITICĂ ȘI PIROLIZĂ FOLOSITE CA MATERII PRIME LA SINTEZA MTBE

Componentul	Valabilități relative	Concentrații, % gr.	
		fracțiunea C_4 de cracare catalitică	fracțiunea C_4 de piroliză
Izobutan	1,2	35—42	0,5—1,5
Izobutenă	1,07	10—18	20—30
1-Butenă	1,04	8—10	15—20
2-Butenă *(cis+trans)*	0,82	22—28	7—17
n-Butan	0,87	9—14	3—7
1,3-Butadienă	1,00	0,1—0,5	33—47

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FRACȚIUNII C_4 DE PIROLIZĂ, DUPĂ EXTRACȚIA BUTADIENEI

Component	Concentrație, % gr.
Izobutan	1,5—2,5
Izobutenă	42—47
1-Butenă	25—28
2-Butene *(cis+trans)*	18—22
n-Butan	8—10
1,3-Butadienă	1—2
Acetilene	0,2—0,3

Tabelul 3

COMPOZIȚIA FLUXULUI DE BUTENE LINIARE REZULTAT DUPĂ INDEPĂRTAREA ADÎNCĂ A IZOBUTENEI PRIN SINTEZA MTBE

Component	Concentrație, % gr.
Izobutan	2—3
Izobutenă	0,01—0,05
1-Butenă	43—52
2-Butene *(cis+trans)*	30—42
n-Butan	14—19
1,3-Butadienă	2—4
Acetilene	0,3—0,5

O altă sursă de izobutenă pentru producerea de MTBE o constituie izobutanul sau n-butanul care, prin izomerizare — dehidrogenare conduce la obținerea unui amestec izobutenă — izobutan la compoziția echilibrului termodinamic al ultimei reacții.

Integrarea sintezei MTBE în chimizarea complexă a olefinelor C_4 la produse de interes major pentru economie influențează favorabil producția de cauciucuri sintetice și de alte produse chimice importante pentru industria de materiale plastice (fig. 1).

Procesul de obținere a MTBE se caracterizează prin flexibilitate, deoarece oferă posibilitatea dirijării producției în funcție de necesitățile și cerințele pieței. O parte din MTBE rezultat din acest proces se poate descompune la izobutenă de înaltă puritate, necesară fabricării cauciucului butilic, a poliizobutilenei, a acidului metacrilic, a di-*terț*-butil-*p*-crezolului, a izoprenului, restul fiind destinat îmbunătățirii calităților octanice ale benzinei auto.

Butenele liniare cu conținut redus în izobutenă pot fi dirijate la fabricarea butadienei prin dehidrogenare sau dehidrogenare oxidativă sau la separarea și purificarea 1-butenei, destinată fabricării polibutenei-1, și a copolimerilor acesteia cu etilena.

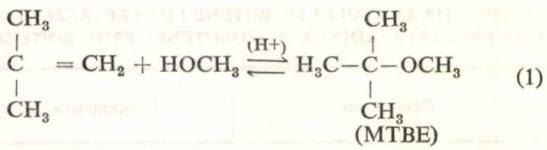
În anul 1973, la Ravena, în Italia, a fost pusă în funcțiune prima instalație de MTBE (100 000 t/an), realizată după licența Snamprogetti. La scurt timp, Hüls în R. F. Germania, a pus la punct o tehnologie proprie, pe care a valorificat-o prin darea în funcțiune a două capacități în decursul a 3 ani, la Marl. La scurt timp de la lansarea producției de MTBE și de la comercializarea acestui eter de către producătorii de benzine, s-au construit noi uzine în Europa și S.U.A., pe baza tehnologiilor Snamprogetti și Hüls, astfel încît producția mondială de MTBE a depășit 2,5 mil.t la sfîrșitul anului 1983.

În aceeași perioadă au fost efectuate studii prin care s-au elucidat bazele teoretice ale reacției izobutenei cu metanol. În continuare s-au făcut experimentări de sinteză a metil-*terț*-amileterului (TAME) din fracțiunea C_5 de piroliză, după separarea izoprenului, ciclopentadienei și piperilenelor.

1. *Principalele aspecte teoretice ale procesului de sinteză a MTBE*

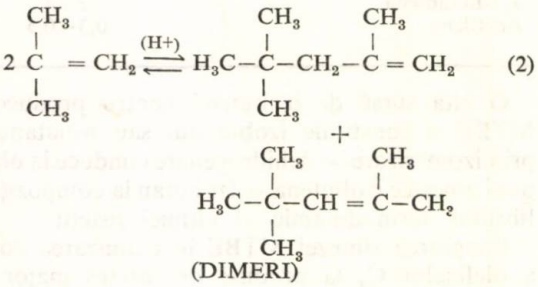
a. Chimismul procesului

Adiția alcoolului metilic la dubla legătură $>C=C<$ cu reactivitate ridicată din molecula izobutenei este o reacție tipică de echilibru, ce decurge cu viteze apreciabile în prezență de catalizatori acizi:

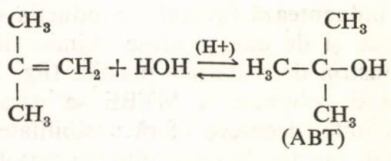


(1)

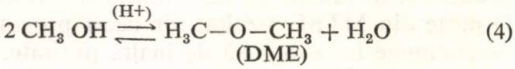
În prezența acestor catalizatori, atît izobutena, cît și metanolul pot participa la reacțiile secundare, cu formarea de dimeri, alcool-*terț*-butilic (ATB) și dimetileter (DME):



(2)



(3)



(4)

b. Catalizatorul reacției

Rășinile schimbătoare de ioni de tipul polistiren reticulat cu divinilbenzen puternic sulfonate, avînd o structură macroporoasă, sînt catalizatori potriviți pentru sinteza MTBE. Acești catalizatori, fiind insolubili în mediul de reacție, constituie faza staționară, procesul chimic avînd practic loc prin contactarea fazei lichide omogene ce conține reactanții cu patul fix de catalizator, situat într-un reactor echipat cu dispozitivele adecvate realizării transferului termic impus de reacție. Ca urmare a structurii cu macropori interni, și a suprafeței specifică cu mult mai mare față de cea a gelurilor electrolitice obișnuite, cationiții macroporoși asigură viteze de reacție relativ ridicate.

Spre deosebire de alți catalizatori acizi și, în mod special, de acizii minerali, cationitul macroporos utilizat în acest proces face posibilă realizarea unor selectivități foarte mari ale reacției de adiție. În prezența de cationiți, nu s-a observat participarea celorlalte olefine în reacție cu metanolul. Nu s-a semnalat nici prezența reacției de codimerizare butene-izobutenă sau a reacției de adiție a izobutanului la olefinele C_4 prezente în sistem. În schimb, în anumite condiții de raport molar metanol: izobutenă, devine apreciabilă viteza reacției de dimerizare a izobutenei la cele două izooctene.

Viteza reacției de condensare a metanolului la DME pe acest catalizator decurge, de asemenea, cu o viteză neglijabilă (concentrația de DME este ~ ~0,1—0,2%), în timp ce reacția de adiție a apei intră în competiție cu cea de adiție a metanolului la izobutenă, pînă la limita prezenței apei în faza omogenă de hidrocarburi — metanol.

c. Principalele aspecte cinetice și termodinamice ale procesului. Mecanismul reacției de adiție a metanolului la izobutenă

Reacția de adiție a metanolului la izobutenă este moderat exotermă ($-10{,}5$ kcal·mol^{-1}), în timp ce dimerizarea prezintă o exotermicitate mai ridicată (-18 kcal mol^{-1}). În concordanță cu principiul general al lui Le Châtèlier, cele două echilibre simultane se vor deplasa către formarea de MTBE și DIMERI la temperaturi joase. Așa cum rezultă din figura 2, în intervalul de temperaturi 25—100°C, în sistem sînt prezente ambele produse de reacție ale

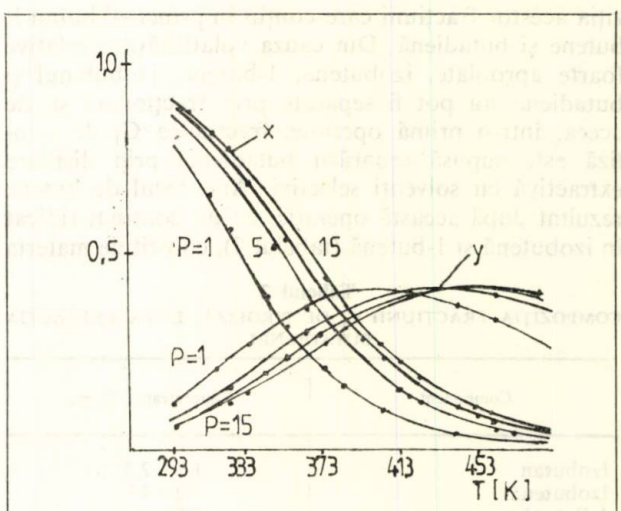


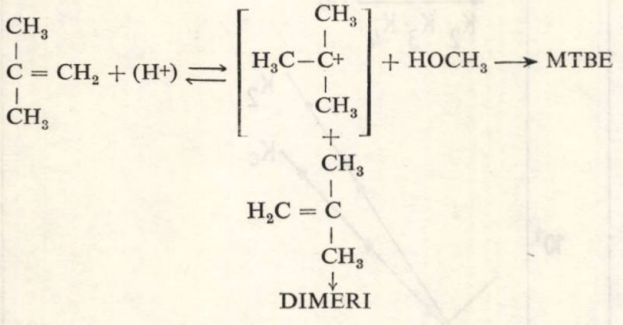
Fig. 2. Dependența de temperatură și de presiune a fracțiunilor de moli de MTBE (X) și de diizobutenă (Y) rezultate din calculul celor două echilibre simultane.

izobutenei, la compoziția rezultată din rezolvarea algebrică a celor două echilibre simultane, concentrații ce au fost confirmate experimental numai la conducerea reacției de adiție a metanolului în exces de izobutenă ($m = 0{,}4-0{,}5$ metanol : izobutenă), cînd viteza reacției de dimerizare devine comparabilă cu cea a reacției de adiție. La creșterea raportului molar „m" către valoarea stoichiometrică (fig. 3), selectivitatea reacției de formare a MTBE crește la peste 90%, atingînd valoarea de 98% la $m = 1{,}5$, fapt ce sugerează că prezența metanolului în sistem într-o cantitate cel puțin echimoleculară este răspunzătoare pentru selectivitatea înaltă a procesului de obținere a MTBE.

Influența raportului molar „m" și a temperaturii asupra reacției de formare a MTBE este redată în figura 4, din care rezultă efectul nefavorabil al creșterii temperaturii asupra randamentului în MTBE, efect ce este parțial anihilat de creșterea raportului molar „m" (metanol : izobutenă).

Realizarea unor selectivități foarte mari ale reacției de formare a MTBE și limitarea reacției de formare a izooctenelor la maximum 0,5%, pentru raportul molar $m = 1$, indică faptul că cele două reacții decurg prin mecanisme diferite.

Este știut că atît dimerizarea, cît și adiția nucleofilă a metanolului decurg după un mecanism ionic ce implică prezența carbocationului *terț*-butilic comun:



și, în consecință, ar fi de așteptat ca ambele reacții să decurgă cu viteze apropiate. Faptul că acest lucru se întîmplă numai în absența excesului de alcool întărește ipoteza conform căreia metanolul deține rolul de solvent protic, acesta aflîndu-se într-un exces mare în „cuștile" de reacție din interiorul cationitului, carbocationul intermediar obținîndu-se indirect, prin protonarea izobutenei de către specia catalitică, care este alcoolul protonat $CH_3OH_2^+$.

La creșterea concentrației de izobutenă devine evidentă ciocnirea bimoleculară a acesteia cu carbocationul *terț*-butilic, viteza reacției de dimerizare urmînd o cinetică de ordinul „doi".

Solventarea protonilor din rețeaua macroporoasă a cationitului de către metanol este confirmată și de găsirea unui ordin egal cu zero al vitezei de reacție în raport cu acest reactant pentru $m \geqslant 1$ [3], în timp ce la rapoarte $m \leqslant 0{,}5$ ordinul reacției în raport cu acest reactant devine negativ și fracționar.

Potrivit concepției lui Helfferich, cataliza în fază lichidă pe cationiți în absența limitării difuziunii poate fi descrisă ca o cataliză omogenă, limitată în interiorul masei catalizatorului, în timp ce reactanții, produșii de reacție și solventul sînt în echilibru cu

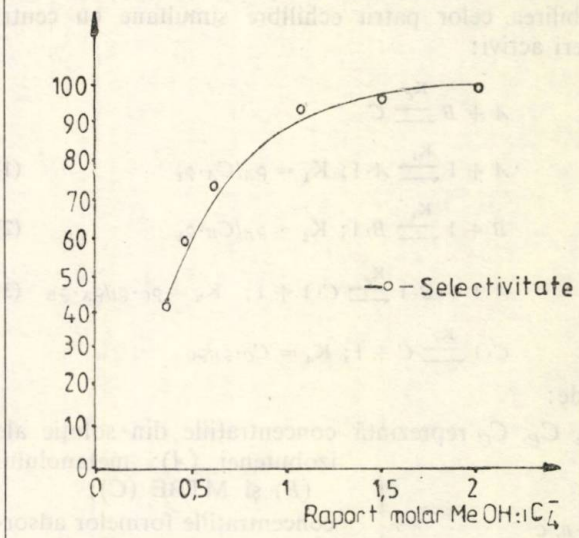


Fig. 3. Influența raportului molar m(metanol-izobutenă) asupra selectivității reacției de adiție a alcoolului metilic la izobutenă.

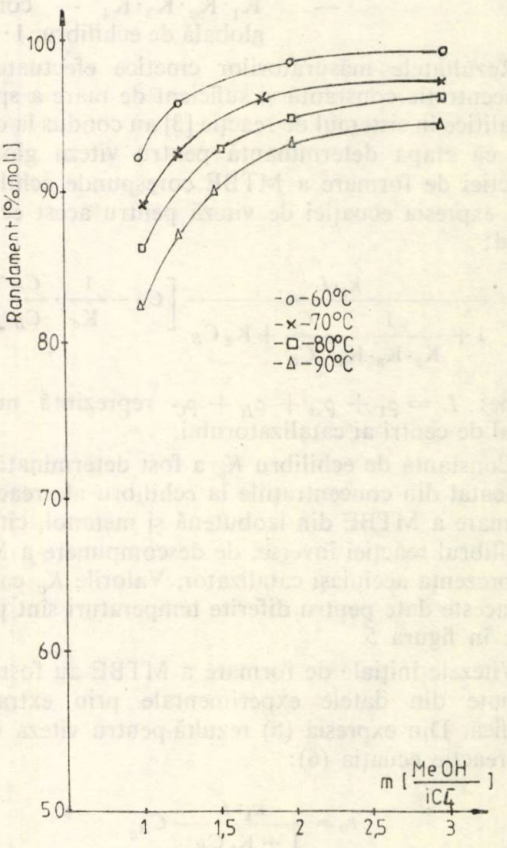


Fig. 4. Influența raportului molar m(metanol-izobutenă, asupra randamentului reacției de formare a MTBE.

soluția externă [4]. În acest caz este de presupus că ambele sisteme catalitice au același mecanism de reacție.

Alți cercetători [3], plecînd de la faptul că reacția de adiție a alcoolilor primari la izoolefine este o cataliză eterogenă lichid—solid, au considerat că reacția

globală de formare a MTBE poate fi interpretată prin stabilirea celor patru echilibre simultane cu centri liberi activi:

$$A + B \overset{K_c}{\rightleftharpoons} C$$

$$A + 1 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} A\cdot 1;\ K_1 = \rho_A/C_A\cdot\rho_1 \quad (1)$$

$$B + 1 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} B\cdot 1;\ K_2 = \rho_B/C_B\cdot\rho_1 \quad (2)$$

$$A\cdot 1 + B\cdot 1 \overset{K_3}{\rightleftharpoons} C\cdot 1 + 1;\ K_3 = \rho_C\cdot\rho_1/\rho_A\cdot\rho_B \quad (3)$$

$$C\cdot 1 \overset{K_4}{\rightleftharpoons} C + 1;\ K_4 = C_C\cdot\rho_1/\rho_C$$

unde:

C_A, C_B, C_C reprezintă concentrațiile din soluție ale izobutenei (A); metanolului (B) și MTBE (C);

$\rho_{A,B,C}$ — concentrațiile formelor adsorbite (densități superficiale);

ρ_1 — densitatea centrilor activi liberi;

K_C — $K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot K_4$ — constanta globală de echilibru, $1\cdot mol^{-1}$.

Rezultatele măsurătorilor cinetice efectuate la o concentrație constantă și suficient de mare a speciilor catalitice în sistemul de reacție [3] au condus la concluzia că etapa determinantă pentru viteza globală a reacției de formare a MTBE corespunde echilibrului (1), expresia ecuației de viteză pentru acest echilibru fiind:

$$r = \frac{k_1\cdot L}{1 + \frac{1}{K_2\cdot K_3\cdot K_4}\cdot\frac{C_c}{C_B} + K_2 C_B}\cdot\left[C_A - \frac{1}{K_c}\cdot\frac{C_c}{C_B}\right] \quad (5)$$

unde: $L = \rho_1 + \rho_A + \rho_B + \rho_C$ reprezintă numărul total de centri ai catalizatorului.

Constanta de echilibru K_c a fost determinată experimental din concentrațiile la echilibru ale reacției de formare a MTBE din izobutenă și metanol, cît și din echilibrul reacției inverse, de descompunere a MTBE, în prezența aceluiași catalizator. Valorile K_c calculate cu aceste date pentru diferite temperaturi sînt prezentate în figura 5.

Vitezele inițiale de formare a MTBE au fost determinate din datele experimentale prin extrapolare grafică. Din expresia (5) rezultă pentru viteza inițială de reacție ecuația (6):

$$r_0 = \frac{k_1\cdot L}{1 + K_2 C_{B_0}} C_{A_0} \quad (6)$$

relație ce poate fi prezentată sub forma modelului matematic (7):

$$\frac{C_{A_0}}{r_0} = \frac{1}{k_1 L} + \frac{K_2}{k_1 L}\cdot C_{B_0} = A_0 + A_1 C_{B_0} \quad (7)$$

În figurile 6 și 7 sînt prezentate în coordonatele Van't Hoff și Arhenius valorile constantelor și ale grupului de constante termodinamice și cinetice ce intervin în ecuația globală de viteză (5), rezultate din prelucrarea datelor experimentale. Aceste valori

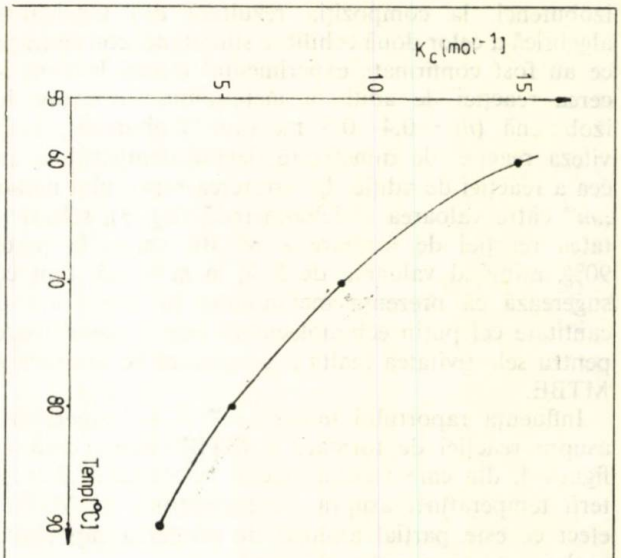


Fig. 5. Variația cu temperatura a constantei de echilibru K_c.

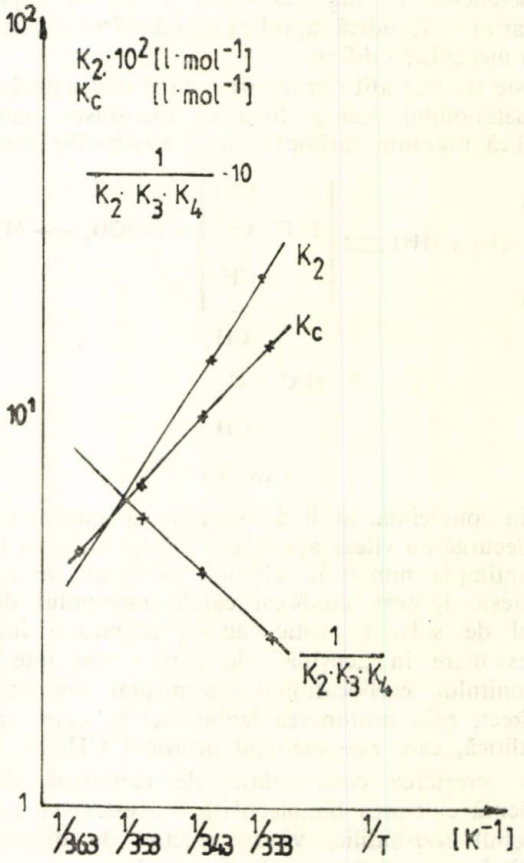


Fig. 6. Dependența logaritmilor constantelor de echilibru în funcție de inversul temperaturii.

descriu în coordonatele menționate dreptele ale căror ecuații analitice sînt:

$$\ln K_c = -12{,}05 + \frac{4898{,}8}{T} \quad (8)$$

$$\ln (k_1 L) = 17{,}55 - \frac{8162{,}8}{T} \quad (9)$$

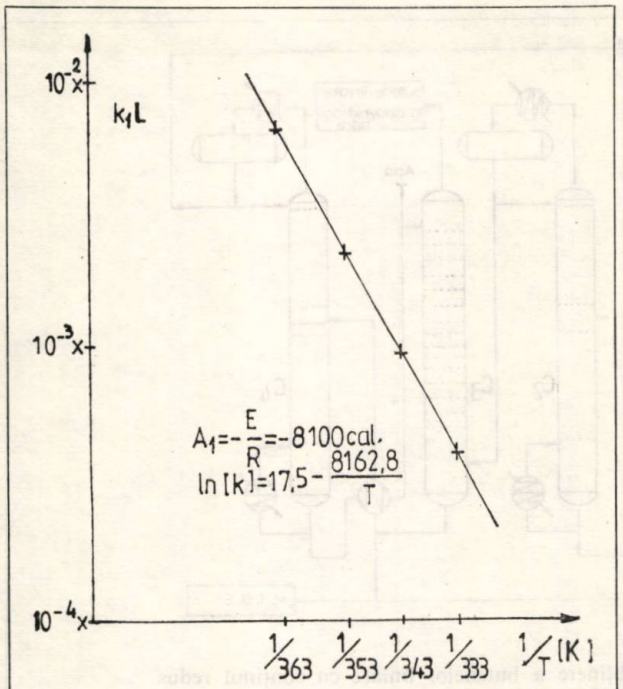
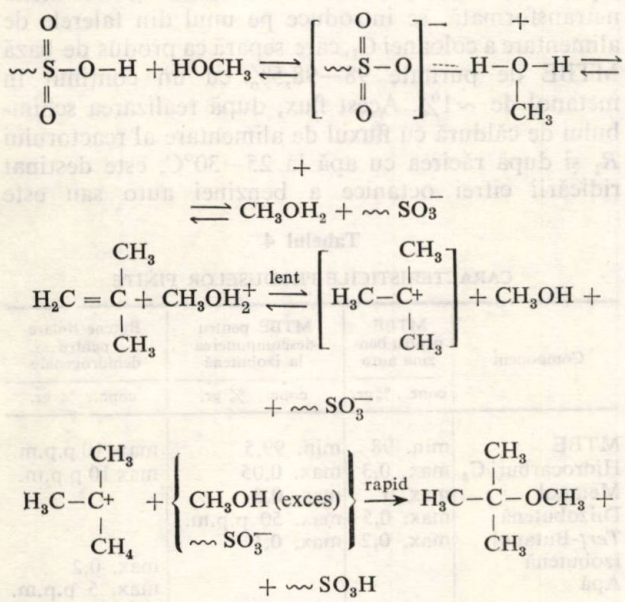


Fig. 7. Dependența logaritmului constantei globale de viteză în funcție de inversul temperaturii.

Din panta acestor drepte rezultă valorile $<\Delta H> = -9797,6$ cal. și $E_a = 16325,6$ cal. ale entalpiei de reacție și, respectiv, ale energiei de activare pentru reacția de adiție a metanolului la izobutenă pe cationitul folosit.

Studiile efectuate asupra acestei reacții pe cationiți macroporoși conduc către un mecanism acido-bazic, etapa lentă fiind protonarea izobutenei cu formarea ionului de carboniu terțiar, care reacționează într-o etapă mult mai rapidă cu metanolul aflat în exces:



Prezența excesului de alcool metilic în macroporii interni ai cationitului duce la umflarea structurii rigide a rășinii, iar forțele de gonflare ale rețelei tridimensionale ce rezultă sînt capabile de a rupe rețeaua legăturilor de hidrogen în grupe $\sim SO_3H$, disociind și solvatînd protonii. În favoarea acestei solvolize pledează căldura de imersie ridicată a rășinii în metanol, care este mai mare în comparație cu efectul termic ce însoțește, în general, procesele fizice de sorbție și spectrele de RMN și IR [5].

Acest mecanism de reacție este plauzibil în prezența excesului de alcool, cînd echilibrul de disociere este deplasat aproape complet către dreapta:

$$\sim SO_3H + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + \sim SO_3^-$$

La valori ale raportului molar $m < 0,8$, acest echilibru este deplasat spre stînga; gruparea $-SO_3H$, fiind o specie mult mai activă, va intensifica și viteza reacției de dimerizare a izobutenei, fapt confirmat de creșterea concentrației în izooctenă, la micșorarea concentrației de metanol.

În conformitate cu acest mecanism, unde protonarea olefinei este considerată a fi cea mai importantă etapă cinetică, viteza de reacție este dependentă de bazicitatea olefinei și de tăria speciei catalitice. Olefinele terțiare, ca urmare a unei bazicități pronunțate, creată de lanțurile alchil laterale, participă în reacția cu alcoolii primari, conducînd la eteri, spre deosebire de olefinele liniare care sînt inactive, constituind mediul inert.

2. Descrierea procesului

MTBE și amestecul de butene liniare cu conținut redus în izobutenă sînt obținute în condiții deosebit de avantajoase din fracțiunea C_4 de piroliză, după recuperarea butadienei prin distilare extractivă, conform diagramei de flux din figura 8, care cuprinde fazele de reacție, de debutanizare și de recuperare metanol.

Reactorul de eterificare a izobutenei din fracțiunea C_4 de piroliză R_1, s-a selecționat luîndu-se în considerație termochimia procesului, în concordanță cu cinetica și termodinamica acestei reacții. Astfel, reacția exotermă de adiție a metanolului la izobutenă, prezentă în fracțiunile C_4, se realizează prin contactarea fazei lichide ce conține reactanții, cu faza staționară de cationit aflată într-un reactor mixt, avînd un schimbător de căldură, la partea superioară, unde se realizează circa 70% din conversia izobutenei, în condițiile asigurării transferului termic impus de termochimia procesului și a unui regim termic care să favorizeze cinetica reacției.

La partea inferioară a reactorului era o cameră de reacție cilindrică, prevăzută cu sisteme de răcire, pentru realizarea unui regim termic mai coborît, favorabil deplasării echilibrului chimic către randamente superioare în MTBE, concomitent cu asigurarea timpului necesar atingerii compoziției de echilibru, în aceste condiții de temperatură.

Pentru menținerea hidrocarburilor C_4 în fază lichidă, reacția este condusă la presiuni situate în domeniul 8—16 at.

Lucrînd cu reactorul în acest fel, la un raport echimolecular al reactanților, conversia izobutenei ajunge la 92—93%. Creșterea conversiei izobutenei peste această limită poate fi realizată prin mărirea excesului de metanol; de exemplu la raportul molar de 1,2÷1,3 (metanol; izobutenă), circa 95—96% din izobutena prezentă în alimentare trece în MTBE. Creșterea

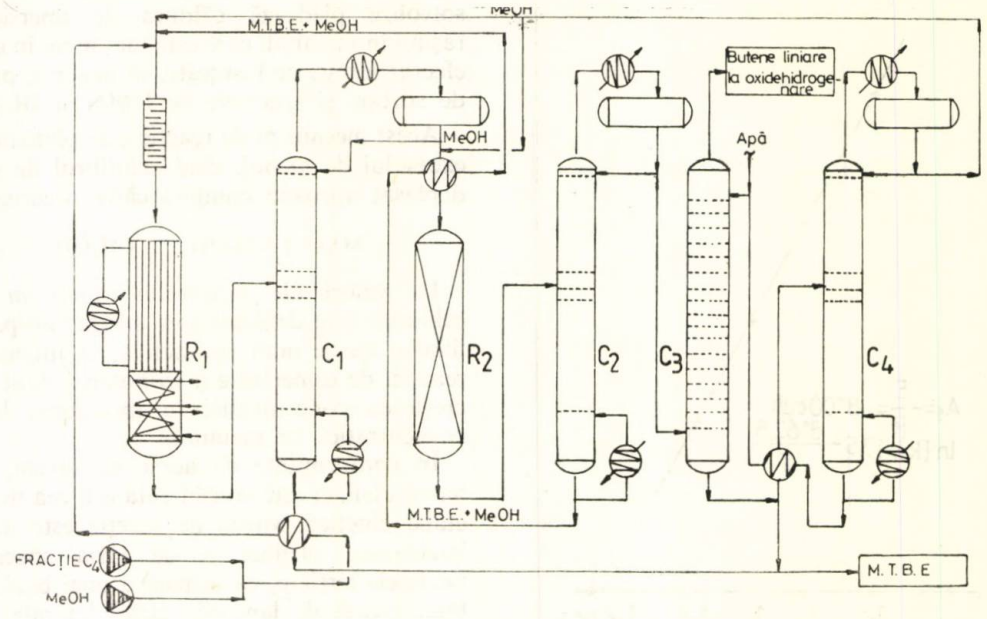


Fig. 8. Schema de flux a sintezei MTBG și de obținere a butenelor liniare cu conținut redus de izobutenă.

excesului de metanol este, însă, limitată de considerente economice, determinate de cheltuielile suplimentare pentru purificarea MTBE și pentru recuperarea excesului de metanol.

Acest tip de reactor este eficace și în cazul alimentării cu fracțiuni cu o concentrație în izobutenă de 25—50 % gr., prezentînd, alături de corelarea factorilor cinetici și de echilibru al reacției, în scopul realizării unor randamente înalte de MTBE, o deosebită siguranță în exploatare, posibilitatea unui control riguros al regimului termic și înlocuirea rapidă a stratului de catalizator dezactivat.

Pentru fluxurile de hidrocarburi C_4 cu un conținut în izobutenă sub 20%, este indicată utilizarea unui reactor tip coloană de reacție cu sisteme de răcire în zona inferioară, în vederea ameliorării echilibrului către conversii mai ridicate ale izobutenei.

Viteza volumară lichidă (LHSV) poate varia în limite largi, de exemplu de la 1 la 10 m^3 alimentare/m^3 cat.h, căderea de presiune din reactor fiind în funcție și de acest parametru. La o funcționare în regim normal a reactorului R_1, această cădere de presiune nu trebuie să depășească 0,5 at.

În efluentul reactorului R_1 se constată prezența unor cantități mici de alcool *terț*-butilic și DIMERI, a căror concentrație nu depășește 1%, în timp ce concentrația dimetileterului rămîne sub 0,1%.

Realizarea unor conversii ridicate ale izobutenei de peste 99%, prin deplasarea echilibrului chimic al reacției fără a se recurge la creșterea excesului de metanol, implică eliminarea din amestecul de reacție a MTBE și realizarea celei de-a doua trepte de reacție, pentru definitivarea conversiei izobutenei în reactorul *R*-2 de tip coloană de reacție, în care se află faza staționară de cationit.

Din cauza concentrației mici în izobutenă în produsul de alimentare a reactorului *R*-2, reacția este condusă la temperaturi mai ridicate, în vederea stimulării vitezei de eterificare, și în prezența unui exces mai mare de metanol (2—3 moli/mol izobutenă), în scopul anihilării efectului nefavorabil pe care îl exercită creșterea temperaturii asupra echilibrului.

Sistemul de purificare, constă din două coloane (C_1, C_2) de distilare cu talere, în care butenele sînt separate de MTBE.

Efluentul reactorului R_1, ce conține hidrocarburile C_4 inerte, MTBE, excesul de metanol și izobutena netransformată, se introduce pe unul din talerele de alimentare a coloanei C_1, care separă ca produs de bază MTBE de puritate 98—98,5% cu un conținut în metanol de ~1%. Acest flux, după realizarea schimbului de căldură cu fluxul de alimentare al reactorului R_1 și după răcirea cu apă la 25—30°C, este destinat ridicării cifrei octanice a benzinei auto sau este supus unei purificări suplimentare, pentru îndepărtarea urmelor de fracțiune C_4 și a oligomerilor, în cazul cînd este destinat descompunerii catalitice la izobutenă de înaltă puritate.

Tabelul 4

CARACTERISTICILE PRODUSELOR FINITE

Component	MTBE pentru benzina auto	MTBE pentru descompunerea la izobutenă	Butene liniare pentru dehidrogenare
	conc., % gr.	conc., % gr.	conc., % gr.
MTBE	min. 98	min. 99,5	max. 10 p.p.m.
Hidrocarburi C_4	max. 0,3	max. 0,05	max 10 p.p.m.
Metanol	max. 1	max. 0,5	
Diizobutenă	max. 0,5	max. 50 p.p.m.	
Terț-Butanol	max. 0,2	max. 0,1	—
Izobutenă			max. 0,2
Apă			max. 5 p.p.m.

Fracțiunea C_4, care iese la vîrful coloan C_1 cu un conținut redus în metanol, este condensată prin răcire cu apă, și parțial refluxată la vîrful coloanei, în timp ce restul, după preîncălzire cu fluxul fierbinte rezultat la baza coloanei C_2, alimentează cea de-a doua treaptă de reacție. Concentrația izobutenei în fluxul ce iese pe la vîrful coloanei C_1 este dependentă de concentrație în izobutenă a fracțiunii C_4 care se introduce în reactorul R_1 și de excesul de metanol folosit. În cazul introducerii unor fracțiuni diluate în izobutenă, prin utilizarea unui exces de metanol rezultă o concentrație a izobutenei la vîrful coloanei C_1 sub 0,2%, iar MTBE separat la baza coloanei este practic lipsit de metanolul luat în exces. Efluentul reactorului *R*-2, intră în alimentarea coloanei de distilare, *C*-2, a cărei funcție este identică cu cea a coloanei C_1, de a separa MTBE de fracțiunea C_4 ce iese pe la vîrful coloanei. Produsul de la baza coloanei, cu o concentrație ridicată de metanol, este reintrodus în circuitul de alimentare a reactorului R_1, în timp ce fluxul separat la vîrful coloanei, cu puțin metanol, este dirijat la operația de recuperare a metanolului prin extracție cu apă.

Îndepărtarea metanolului din fluxul de butene liniare rezultat după separarea MTBE se realizează prin extracția în contracurent cu apă, în coloana C_3. Rafinatul este supus în continuare operației de îndepărtare a apei de saturație prin distilare azeotropă, cînd se realizează și scăderea concentrației în metanol sub 10 p.p.m. Extractul separat pe la partea inferioară a coloanei C_3 este dirijat pentru alimentarea coloanei de distilare C_4, care separă la vîrf metanolul ce se recirculă la reacție. Apa rezultată la baza coloanei este reintrodusă, la partea superioară a coloanei de extracție.

Cel mai important factor care afectează activitatea catalitică a rășinii este schimbul ionic cu cationi ai metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase sau neutralizarea funcțiilor sulfonice cu amoniac și compuși organici cu azot, impurități ce sînt aduse cu materiile prime. Ionii metalici sînt prezenți în concentrații mai ridicate în metanol. Pentru protejarea activității catalizatorului de eterificare este necesară spălarea cu apă a fracțiunii C_4, în vederea eliminării ionilor și a altor impurități alcaline.

Temperatura, în domeniul normal de funcționare a stratului catalitic, nu influențează apreciabil viața catalizatorului, care poate depăși 3 ani. La temperaturi mai ridicate, peste 100°C, se produce desulfurarea termică a cationitului, fapt ce conduce la pierderea activității într-un timp mai scurt de funcționare. Neasigurarea concentrației optime de metanol la alimentarea reactorului favorizează desfășurarea reacțiilor de oligomerizare a izobutenei, care pot decurge cu viteze apreciabile în macroporii catalizatorului, determinînd pronunțate șocuri osmotice, urmate de degradarea prematură a cationitului.

Caracteristicile produselor finite și consumurile de materii prime și de utilități sînt arătate în tabelele 4 și 5.

Tabelul 5

CONSUMURILE DE MATERII PRIME ȘI DE UTILITĂȚI LA TONA DE PRODUSE FINITE

Component	MTBE din fracțiunea C_4 de piroliză		MTBE din fracțiunea C_4 de cracare catalitică	Butene liniare pentru dehidrogenarea oxidativă
	o treaptă de reacție	două trepte de reacție		
Izobutenă kg	670	650	650	50
Metanol, kg	365	360	365	30
Abur joasă presiune, kg	400	700	2 000	600
Apă de răcire (t =10), m l	35	50	90	60
Energie electrică, k<. h	10	15	30	10

Bibliografie

1. *** Brevet R.S.R., nr. 73358, 1979
2. MUJA I. și GOIDEA, D., Rev. Chim. (București) nr. 10, 1983, p. 929
3. MUJA I., GOIDEA, D. și SANDULESCU, D., ș.a. Rev. Chim. nr. 10 1982, p. 903
4. HELEFERICH, F., J. Am. Chem. Soc., 761, 1954, p. 5 567
5. FRANKEL, L. S., J. Phis. Chem., 75, 1971, p. 1 211
6. ANCILLOTTI, F., J. Of. Cat., 46, 1977, p. 49

Intrat în redacție: 17.I.1986.

brevete

PROCEDEU DE SINTEZĂ A ACIZILOR GRAȘI PRIN OXIDAREA PARAFINELOR

Brevet R.S.R. nr. 86488

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a acizilor grași prin oxidarea parafinelor cu aer, în prezență de catalizator.

Prin procedeul descris reacția are loc în regim continuu, în minimum 2 trepte, în reactoare tip coloană, cu contactare gaz-lichid prin barbotare. Se folosește un raport aer/hidrocarbură de 40—50 Nm^3/m^3. h, concomitent cu recircularea masei de reacție în fiecare treaptă de jos în sus, prin schimbătoare de căldură exterioare, la un debit mai mare decît volumul util pe fiecare treaptă. Temperatura produsului reciclat este de 100—105°C.

Avantajele invenției sînt următoarele:

— creșterea productivității pe unitatea de volum;

— creșterea stabilității termice în funcționare normală a procesului;

— diminuarea consumurilor specifice de materii prime și energetice.

Dosar nr. 112607
Data înregistrării: 21.11.1983
Data publicării: 29.06. 1985
Int. Cl.[3]: Co7C51/225

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea Chimică, Mărășești, județul Vrancea

ION ILIUȚĂ
MARIN BULEARCĂ

Oxidarea catalitică în fază lichidă a hidrocarburilor naftenice

C.Z.: 661.715.6: 66.094.37

Se studiază oxidarea cu oxigen molecular a 5 fracțiuni de concentrate naftenice cu intervale de distilare 170—230°C, utilizînd drept catalizatori pseudoomogeni naftenați de Co, Mn, Pb și octoat de Co. Se determină cinetica acumulării peroxizilor și a acizilor și se calculează conversia materiei prime și consumul specific de hidrocarbură față de acizii rezultați.

This paper presents the oxidation with molecular oxygen of 5 fractions of naphthenic concentrates having a boiling range of 170—230°C, using Co, Mn, Pb naphthenates and Co octoate. We have also studied the kinetics of the peroxides and acids cumulation and we have calculated the conversion of the raw materials and the specific consumption of hydrocarbons as compared to the resulted acids.

Изучается окисление молекулярным кислородом 5 фракций нафтеновых концентратов с интервалом дистилляции 170—230 °С, применяя в качестве псевдогомогенных катализаторов нафтенаты Co, Mn, Pb и октоат Co. Определяется кинетика накопления перекисей и кислот и вычисляются конверсия сырья и удельный расход углеводорода по отношению к образующимся кислотам.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat date de literatură și unele considerente teoretice privind oxidarea catalitică în fază lichidă a alchilcicloalcanilor și rezultatele experimentale obținute de autori la oxidarea dodecilciclohexanului cu oxigen molecular, în prezența naftenaților de mangan, cobalt și calciu, drept catalizatori pseudoomogeni.

Ulterior, au mai apărut lucrări științifice care tratează problema oxidării hidrocarburilor în vederea obținerii acizilor carboxilici asemănători acizilor naftenici naturali [2—12].

Partea experimentală

În această lucrare, se studiază oxidarea unor concentrate de hidrocarburi naftenice obținute dintr-o fracțiune de petrol reactor, în fază lichidă, cu oxigen molecular, în prezența catalizatorilor pseudoomogeni, a naftenaților de cobalt, plumb și mangan și a octoatului de cobalt.

Concentratul de naftene s-a obținut prin separarea *n*-parafinelor prin aductare cu uree, urmată de rafinarea cu acid sulfuric a amestecului rămas, cînd se îndepărtează hidrocarburile aromatice. Concentratul obținut a fost supus distilării la presiune atmosferică în balon Claisen-Wurtz, cînd s-au colectat 7 fracțiuni pe intervale de distilare de 10°C, începînd cu 170°C pînă la 240°C. Capul și coada de distilare fiind în cantități mici au fost îndepărtate, păstrîndu-se pentru experimentare 5 fracțiuni, numerotate de la 1 la 5, conform tabelului 1.

Tabelul 1

FRACȚIUNILE DE DISTILARE OBȚINUTE DIN CONCENTRATUL NAFTENIC

Nr. fracțiunii	Interval de distilare, °C	Volum culeș, ml
cap	170—180	240
1	180—190	670
2	190—200	960
3	200—210	980
4	210—220	675
5	220—230	585
coadă	230—240	270

Oxidările s-au realizat într-un reactor de sticlă de capacitate de 200 ml, încălzit electric, prevăzut cu instalație de reglare automată a temperaturii și cu frită de barbotare a gazului.

Parametrii de lucru au fost următorii: cantitatea de hidrocarburi supusă oxidării: 60 ml (aprox. 50 g); cantitatea de catalizator: 1% (procent de masă) față de hidrocarbură; debit de oxigen: 6 l/h și temperatura: 130°C.

Dr. ing. ION ILIUȚĂ și subing. MARIN BULEARCĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Catalizatorii s-au preparat după metoda cunoscută a reacției de dublu schimb [1], iar prelucrarea masei de reacție s-a realizat după o metodă descrisă într-o lucrare anterioară [2]. În timpul reacției de oxidare, s-au urmărit variația indicelui de peroxid (I_p) și a indicelui de aciditate (I_a) pentru a se putea stabili o eventuală influență a naturii materiei prime și a catalizatorului asupra I_p și I_a. Oxidările s-au condus pînă la un I_a de aproximativ 40 mg KOH/g. De asemenea, la produsele de oxidare s-au mai determinat indicele de saponificare (I_s), indicele de hidroxil (I_{OH}), indicele de carbonil (I_{CO}). S-au calculat conversia materiei prime și consumul specific (c_s):

$$c_s = \frac{g \text{ hidrocarbură transformată}}{g \text{ acizi obținuți}}.$$

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 1—4.

În figura 1, se prezintă variația I_p în funcție de timp la oxidarea celor 5 fracțiuni, în prezența catalizatorului naftenat de mangan. Se constată că toate curbele au o alură apropiată, diferențiindu-se prin timpul de atingere a I_p maxim care variază între 90 și 240 min și prin valoarea I_p maxim cuprins între limitele 2,25 și 3,62 mg O/g. Se constată că fracțiunea 3 atinge valoarea cea mai mare a $I_{p\,max}$ (3,62 mg O/g) în timpul cel mai scurt (90 min). Celelalte fracțiuni, avînd valori destul de apropiate între ele, se constată că nu se poate stabili o corelație între evoluția I_p și numărul fracțiunii; explicația acestei comportări rezidă în aceea că, fracțiunile fiind culese pe intervale de distilare, masa lor moleculară nu crește obligatoriu odată cu temperatura, știut fiind faptul că o hidrocarbură are punctul de fierbere cu atît mai coborît cu cît este mai ramificată. Astfel, o hidrocarbură cu o anumită masă moleculară se distribuie în fracțiunile mai „ușoare" sau mai „grele" după cum are o structură mai ramificată sau mai puțin ramificată.

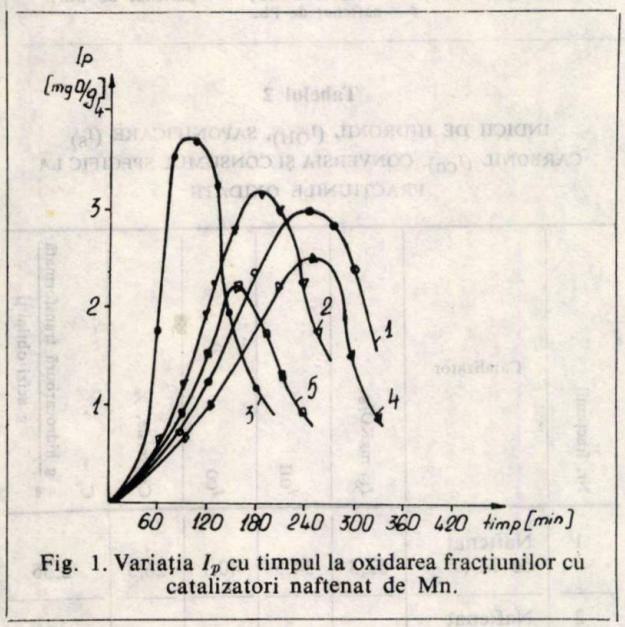


Fig. 1. Variația I_p cu timpul la oxidarea fracțiunilor cu catalizatori naftenat de Mn.

În figura 2, se prezintă variația I_p în funcție de timp la oxidarea unei singure fracțiuni, 3 (care a dat cele mai bune rezultate la oxidarea cu naftenat de mangan), utilizînd drept catalizatori naftenat de cobalt, octoat de cobalt, naftenat de mangan și naftenat de plumb.

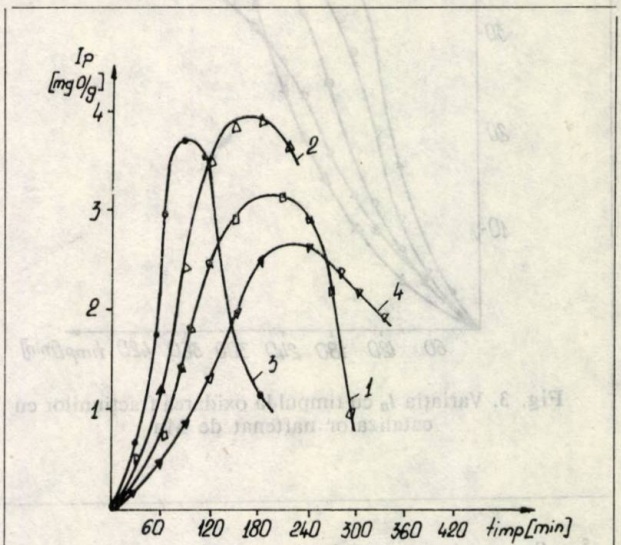


Fig. 2. Variația I_p cu timpul la oxidarea fracțiunii 3 cu diferiți catalizatori:
1 — naftenat de Co; *2* — octoat de Co; *3* — naftenat de Mn; *4* — naftenat de Pb.

Din curbele prezentate, se constată că toate sărurile respective au acțiune catalitică, detașîndu-se octoatul de cobalt, care este mai activ decît naftenatul de cobalt. Această comportare se poate explica prin faptul că acidul 2-etilhexanoic utilizat pentru prepararea catalizatorului are masa moleculară mai mică (144) decît a acizilor naftenici utilizați pentru obținerea celorlalți catalizatori (masă moleculară medie 230) astfel că, la aceeași cantitate din cei doi catalizatori (octoat de Co și naftenat de Co) exprimată în grame, primul aduce mai mulți ioni gram de metal decît al doilea.

Timpul de atingere a $I_{p\,max}$ variază de la 90 min (naftenat de Mn) la 210 min (naftenat de Pb) și $I_{p\,max}$, are valori cuprinse între 2,70 (naftenat de Pb) și 3,85 mg O/g (octoat de Co).

Variația I_a în funcție de timp la oxidarea celor 5 fracțiuni în prezență de naftenat de Mn se prezintă în figura 3 și se constată că timpul de atingere a valorii prestabilite de 40 mg KOH/g variază de la 180 min (fracțiunea 3) la peste 360 min (fracțiunea 5). Se poate stabili o corelație între graficul acumulării de peroxizi și de acizi, în sensul că la fracțiunile cu acumulări mari de peroxizi în timp scurt (fracțiunile 3 și 2) se acumulează și acizii, ajungînd repede la I_a prestabilit. Fracțiunile mai grele (4 și 5) se oxidează puțin mai lent.

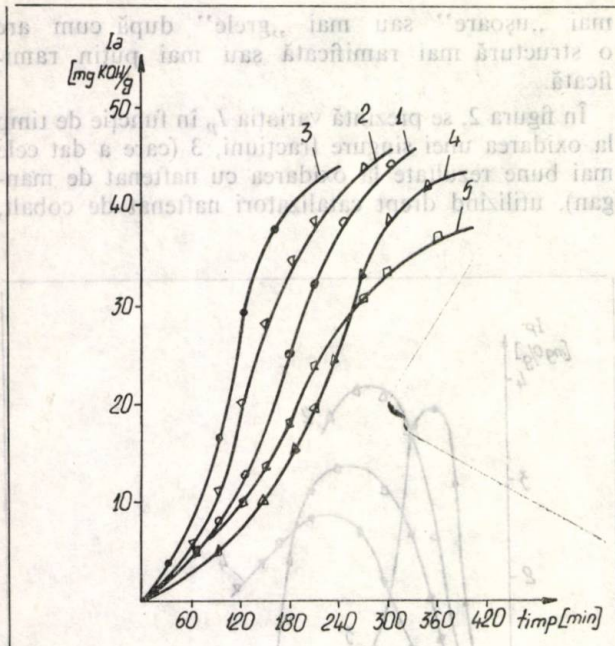


Fig. 3. Variația I_a cu timpul la oxidarea fracțiunilor cu catalizator naftenat de Mn.

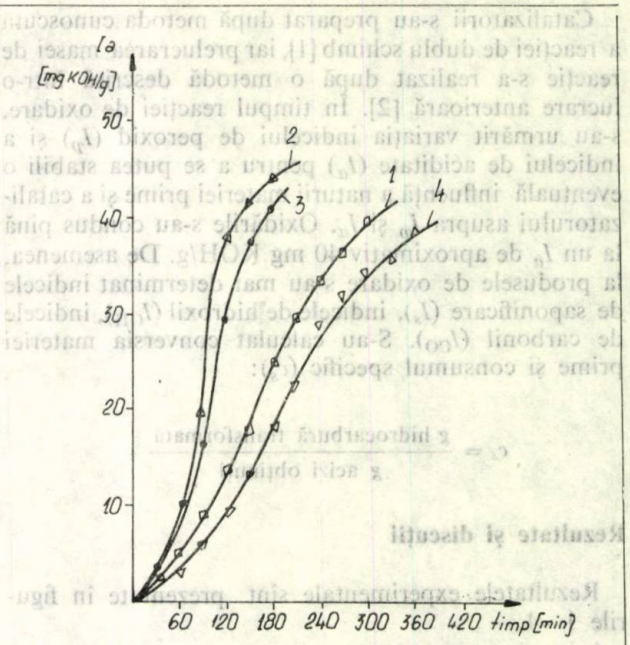


Fig. 4. Variația I_a cu timpul la oxidarea fracțiunii 3 cu diferiți catalizatori:
1 — naftenat de Co; *2* — octoat de Co; *3* — naftenat de Mn; *4* — naftenat de Pb.

În figura 4, se prezintă variația I_a la oxidarea fracțiunii 3 cu catalizatorii luați în studiu. Se observă că și aici se poate face o corelare între viteza de acumulare a peroxizilor și a acizilor, sărurile de cobalt fiind catalizatori mai eficienți, iar, dintre acestea, octoatul de cobalt are o activitate ușor mai ridicată decît naftenatul.

În tabelul 2, se prezintă rezultatele celorlalte analize efectuate la fracțiunile oxidate.

Din analiza datelor tabelului se pot face următoarele aprecieri:

— valorile I_s mai mari decît I_a arată că o parte din acizii rezultați în urma oxidării se regăsesc sub formă de esteri;

— I_{OH} are valori apreciabile la toate oxidările efectuate, fiind crescător cu numărul fracțiunii ceea ce ar indica o oxidare preponderentă la alcooli a fracțiunilor grele, putînd deveni interesantă o cercetare privind separarea și valorificarea acestor alcooli;

— I_{CO} scade cu creșterea fracțiunii, compușii carbonilici fiind, de fapt, cei ce se separă cel mai greu și fără o valorificare corespunzătoare;

— din punct de vedere economic, de cel mai mare interes sînt datele privind conversia materiei prime și a consumului specific, care indică dacă procesul studiat poate fi aplicat industrial.

Conversia materiei prime variază în limite destul de largi, între 19,3 (fracțiunea 3, cu octoat de Co) și 30,1% (fracțiunea 5 cu naftenat de Mn).

Pe baza conversiei, se calculează consumul specific, care variază între 1,83 g hidroc./g acizi rezultați (la fracțiunea 3 cu octoat de cobalt) la 2,97 (fracțiunea 3 cu naftenat de plumb). Multe din aceste valori se situează sub consumul specific rezultat industrial la oxidarea parafinelor (2,2 g/g), putînd intra în discuție

Tabelul 2

INDICII DE HIDROXIL (I_{OH}), SAPONIFICARE (I_S) CARBONIL (I_{CO}), CONVERSIA ȘI CONSUMUL SPECIFIC LA FRACȚIUNILE OXIDATE

Nr. fracțiunii	Catalizator	I_S, mgKO/g	I_{OH}	I_{CO}	Conversie, %	C_s = g hidrocarbură transformată / g acizi obținuți
1	Naftenat de Mn	52,3	34,5	40,1	26,3	2,35
2	Naftenat de Mn	54,7	36,1	35,5	23,5	2,12
3	Naftenat de Mn	51,6	41,2	28,5	19,6	1,96
3	Naftenat de Co	43,5	38,4	26,5	21,2	2,06
3	Octoat de Co	51,6	42,7	21,3	19,3	1,83
3	Naftenat de Pb	39,3	35,4	23,8	23,1	2,97
4	Naftenat de Mn	45,8	43,4	27,2	27,3	2,32
5	Naftenat de Mn	40,1	56,5	23,5	30,1	2,84

o eventuală aplicare industrială a oxidării naftenelor în vederea obținerii acizilor carboxilici corespunzători. Pentru aceasta, ar fi necesară aprofundarea cercetărilor pentru a afla și influența altor factori cu pondere poate la fel de importantă în procesul de oxidare, și anume, a sistemului de dispersie a agentului oxidant, a raportului dintre înălțimea și diametrul reactorului, a temperaturii, a compoziției materiei prime etc.

Concluzii

1. A fost studiată oxidarea unor fracțiuni de concentrate naftenice provenite dintr-o fracțiune de petrol reactor.

2. S-a determinat acțiunea catalitică a patru catalizatori pseudoomogeni de oxidare; naftenați de Co, Mn, Pb și octoat de Co, găsindu-se, în condițiile experimentale arătate, parametrii optimi pentru un consum specific minim.

Bibliografie

1. ILIUȚĂ, I., MATEESCU, M., PAPAHAGI, L. și BULEARCĂ, M., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 6, 1981, p. 564.
2. AVRAM, R., PAPAHAGI, L. și ILIUȚĂ, I. Rev. Roum. de Chimie. **26**, nr. 9 și 10, 1981, p. 1279 și 1283.
3. TRUKȘIN, I. G., SIDOROV, V. N., USTINJANINA, G. P. și BEZDENEJNÎH A. A., Neftepererab. i neftehim., **4**, 1981, p. 32.
4. DROZDOV, A. S., DIDENKO, I. V., IURASOV, V.I. și ALEINIK, V. V. Neftepererab. i neftehim. **4**, 1981, p. 34.
5. TRUKȘIN, I. G., USTIAJANINA, G. P. și BEZDENEJNÎH, A. A., Neftepererab. i neftehim. **6**, 1981, p. 60.
6. TRUKȘIN, I. G., USTIAJANINA, G. P., și BEZDENEJNÎH, A. A., și BAVIKA V. I., Neftepererab. i neftehim, **8**, 1981, p. 52.
7. TRUKȘIN, I. G., USTIAJANINA, G. P., BEZDENEJNÎH, A. A. și BAVIKA, V. I. Neftepererab. i neftehim, **2**, 1982, p. 38.
8. PERENKO, A. A. și MARCENKO, M. A., Neftepererab. i neftehim, **3**, 1982, p. 39.
9. DROZDOV, A. S. și PLATONOVA, V. A., Neftepererab. i neftehim, **6**, 1982, p. 40.
10. PERCENKO, A. A., MARCENKO, M. A. și ZAIAȚ, V. I., Neftepererab. i neftehim. **7**, 1982, p. 35.
11. PERCENKO, A. A., Neftepererab. i neftehim. **8**, 1982, p. 41.
12. GABDRAHMUNOV, M. I., GHELETII, I. P., și ZAHAROV, I. V. Neftehimia, **24**, nr. 4, 1984, p. 496.

Intrat în redacție: 4.VI.1985

recenzii

O. FLOAREA și R. DIMA: **Procese de transfer de masă și utilaje specifice.** Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984, 416 pag.

Cartea constituie primul volum de literatură de inginerie chimică din țara noastră, care studiază în mod unitar fundamentele fenomenelor de transfer de masă și aplicațiile acestora în principalele operații unitare ale industriei chimice care le conțin: distilarea și rectificarea, absorbția, extracția lichid—lichid, uscarea și adsorbția. Lucrarea se adresează inginerilor chimiști din cercetare, proiectare și exploatare și studenților de la facultățile cu profil chimic, mecano-chimic și mecanic și reprezintă un material documentar util specialiștilor din industria petrolieră, alimentară și metalurgică, ce se ocupă cu studiul separării sau purificării substanțelor.

Prima parte prezintă fundamentele transferului de masă. Se definesc mecanismele de transport de substanță și mărimile caracteristice ale acestora. Cu aceste noțiuni, în capitolul al doilea se deduc ecuațiile fundamentale ale transportului de substanță într-o singură fază în amestecuri binare pentru mecanismul molecular și turbulent și în amestecuri multiple. Soluționarea modelelor matematice obținute constituie subiectul celui de-al treilea capitol. Sînt prezentate cîteva probleme mai des întîlnite privind difuziunea într-o singură fază. Problemele aleg, din multitudinea exemplelor existente în literatură, pe acelea care au nu numai aplicabilitate directă, dar care prin etapele de rezolvare parcurse — formularea modelului fizic, apoi a celui matematic și a modelelor de soluționare utilizate (analitice și numerice) — acomodează cititorul cu o tehnică corectă de alegere a ipotezelor simplificatoare și importanței acestora în obținerea unor rezultate de interes ingineresc.

Procedeele de separare bazate pe difuziunea într-o singură fază sînt prezentate succint în capitolul al 4-lea, deoarece în industria chimică aplicațiile lor ca metode de purificare sînt reduse.

Prima parte a cărții se încheie cu un capitol dedicat transferului de masă interfazic. Caracterizarea cantitativă a procesului impune definirea forței motoare și a coeficienților parțiali și totali de transfer de masă și a metodelor de măsurare experimentale și de calcul ale acestora.

Partea a doua a lucrării se ocupă de operațiile unitare de transfer de masă și de utilajele specifice acestora. Se fac considerații privind dimensionarea tehnologică a utilajelor de transfer de masă. Pornind de la modul de contactare al fazelor — diferențial sau integral și de la circulația relativă a acestora — echicurent, contracurent sau curenți încrucișați, rezultă modalități diferite de abordare a dimensionării tehnologice a utilajelor, bine sintetizate de autori.

Distilarea și rectificarea, capitolul al 7-lea, reprezintă operații larg utilizate în industria chimică, petrochimică și de rafinării. Sînt prezentate problemele echilibrului interfazic lichid — vapori în amestecuri ideale și neideale. Distilarea, tratată în variantele distilare simplă, în echilibru și antrenare cu vapori este prezentată în continuare, insistîndu-se asupra modelului fizic și matematic al operației.

Modelarea rectificării continue a amestecurilor binare și multiple, în coloane cu talere și cu umplutură, este facilitată de considerațiile făcute în capitolul al 6-lea. Sînt prezentate principalele metode de dimensionare, accentuîndu-se limitele de aplicabilitate a acestora.

Se studiază și rectificarea azeotropă și extractivă, și sînt prezentate critic tipuri mai des utilizate de coloane cu talere și cu umplutură.

În prezentarea absorbției, capitolul al 8-lea, se utilizează aceeași metodă ca la studiul rectificării: se fac considerații asupra echilibrului gaz — lichid și se modelează absorbția în coloane cu talere și umplutură pentru un component transferabil în regim izoterm și neizoterm și pentru absorbția amestecurilor multicomponente. În cazul absorbției însoțită de reacția chimică, se analizează modalitățile de tratare a problemei în funcție de natura reacției, cinetica acesteia și a raportului dintre viteza procesului de transfer de masă și viteza reacției. În finalul capitolului sînt prezentate utilajele specifice absorbției. Prezentarea extracției, uscării și adsorbției din capitolele 9—11 abordează problemele echilibrului interfazic, metode de modelare a operațiilor și principalele tipuri de utilaje practicate industrial, înlesnind, și prin analogie, înțelegerea fenomenelor studiate.

Fiecare capitol al cărții cuprinde aplicații numerice, care completează problemele analizate. Stilul cărții este concis, clar și de un nivel superior. Construcția logică a cărții, prin analiza detaliată a fenomenelor fizice și sinteza elementelor comune ale acestora, prin exemplele de studiu alese facilitează înțelegerea unuia dintre cele mai dificile capitole ale ingineriei chimice — transferul de masă.

MIHAELA MIHAI

MIRCEA IOVU
OMAIMA MOHAMED ABD EL HAFEZ
BALOCH WADAYO

α,α'-*Bis*(N-3 și 4-hidroxipiperidino)-*p*-xileni

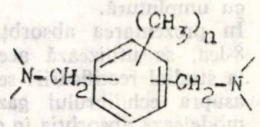
C.Z.: 547.534.2

Prin condensarea 3-hidroxi și 4-hidroxipiperidinei cu 1,4-diclormetilbenzen, 1,4-diclormetil — 2,5-dimetilbenzen, 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen și 1,4-diclormetil-2,3,5, 6-tetrametilbenzen s-au obținut 8 compuși noi, α,α'-bis(N-hidroxipiperidino)xileni, considerați metaboliți ai α,α'-bis(amino)xilenilor anterior studiați [1]. Structura moleculară a noilor compuși a fost stabilită cu ajutorul spectrelor de rotație-vibrație, a spectrelor electronice și de rezonanță magnetică nucleară.

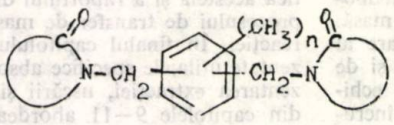
By the condensation of 3-hydroxy and 4-hydroxypiperidine with 1,4-dichlormetylbenzene, 1,4-dichlormethyl-2,5-dimethylbenzene, 1,3-dichlormethyl-4,6-dimethylbenzene and 1,4-dichlormethyl-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 8 new compounds were obtained, that is α,α'-bis (N-hydroxypiperidine)xylenes, metabolites of the previously studied α,α'-bis(amino)xylenes. The molecular structure of the new compounds was determined with the help of the rotation-vibration spectra, of the electronic spectra and of the magnetic nuclear resonance spectra.

Конденсацией 3-гидрокси и 4-гидроксипиперидина с 1,4-дихлорметилбензолом, 1,4-дихлорметил-2,5-диметилбенволом 1,4-дихлорметил-2,3,5,6-тетраметилбензолом и 1,3-дихлорметил-4,6-диметилбензолом получено 8 новых соединений, α,α'-бис(и-гидроксипиперидино)ксилолы, рассмотренных как метаболиты раньше изученных α,α'-бис(амино)ксилолов. Молекулярную структуру новых соединений определяли с помощью ротационно-вибрационных спектров, электронных и ЯМР спектров.

Întrucît α, α-*bis*(amino)xilenii, cu formula generală:



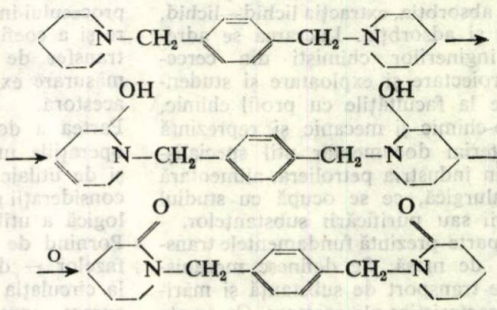
în care n=0—4, au acțiune analgezică [1,2] similară tremorinei, 1,4-dipirolidino-2-butinei, comparabilă cu a morfinei și mai ridicată decît a noraminofenazonei, iar analogii dioxotremorinei 1,4-*bis* (2'-oxopirolidino)-2-butinei, cu formula generală:



care pot fi considerați metaboliți ai α,α'-*bis*(amino)xilenilor derivați de la amine ciclice, au acțiune analgezică, s-a considerat că este utilă și sintetizarea unor α,α'-*bis* (amino) xileni, care să aibă grefate pe inelele aminelor secundare ciclice, grupe hidroxil.

Se presupune că grupele hidroxil ar duce la creșterea solubilității în apă a diaminelor, fără a mai fi necesară transformarea lor în clorhidrați, care pot fi folosiți la testări farmacodinamice.

De asemenea, se presupune că la transformarea α, α'-*bis*(amino)xilenilor în organismele animalelor de experiență în α,α'-*bis*(N-lactamo)xileni intermediari se formează compuși hidroxilici. De exemplu:

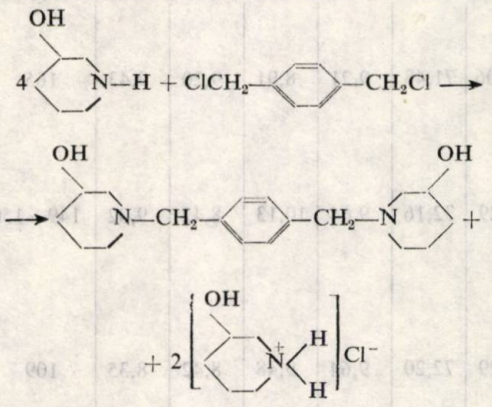


Ar fi fost interesant să se sintetizeze derivați de la 2-hidroxipiperidină, dar aceasta nu are o structură certă, fapt pentru care în literatură este menționată de puține ori [3,4], în comparație cu izomerii săi care sînt foarte mult studiați și citați. Firmele producătoare de reactivi livrează, însă, 3-hidroxipiperidină și 4-hidroxipiperidină. De aceea, s-a trecut la sintetizarea α,α'-*bis*(N-hidroxipiperidino)xilenilor folosind o metodă similară cu cea aplicată la obținerea α,α'-*bis* (amino)xilenilor [1,2], constînd în condensarea *bis*-clormetilderivaților aromatici cu 3-hidroxipiperidină sau 4-hidroxipiperidină.

Pentru a se obține diamina liberă și nu clorhidratul ei, s-a folosit un raport molecular compus

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, dr. chim. OMAIMA MOHAMED ABD EL HAFEZ și dr. chim. BALOCH WADAYO, Institutul de Medicină și Farmacie — București, Facultatea de Farmacie.

clormetilat : hidroxipiperidină de 1:4, cînd rezultă clorhidratul hidroxipiperidinei, mai bazic, ce precipită din soluție benzenică, în soluție rămînînd diamina, care se separă de clorhidrat prin filtrare, și care, după concentrarea soluției benzenice, precipită și ea. De exemplu:



Condensarea 1,4-diclormetilbenzenului cu 4-hidroxipiperidina

Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu un refrigerent ascendent închis cu un tub de clorură de calciu, s-au introdus 2,19 g (1/80 moli) 1,4-diclormetilbenzen, 5,57 g (1/20 moli) 4-hidroxipiperidină (în raport molecular de 1:4) și 75 ml benzen. Se încălzește la reflux timp de 8 ore. În acest timp precipită clorhidratul 4-hidroxipiperidinei, care se filtrează și se spală pe filtru de mai multe ori cu benzen. Din soluția benzenică este precipitată diamina, prin evaporarea benzenului.

Dintr-un amestec de alcool și benzen 1:1 în volume se recristalizează α,α'-*bis*(4-hidroxipiperidino)-*p*-xilenul cu t.t = 170—171°C. Randament 56%.

Reacțiile de condensare ale celorlalți compuși *bis*-clormetilați, 1,3-diclormetil-5,6-dimetilbenzenul, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenul și diclormetilduarenul cu 4-hidroxipiperidina și cu 3-hidroxipiperidina s-au realizat în condiții similare.

Rezultate și discuții

Proprietăți fizice

În tabelele 1 și 2 sînt trecute formulele de structură și moleculare ale α,α'-*bis*(N-hidroxipirolidino)xilenilor, rezultatele analizei elementare cantitative, temperaturile lor de topire și randamentele.

Rezultatele analizei elementare cantitative, realizate în tehnica semimicro, confirmă formulele moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor chimice.

Toate di(hidroxiaminele) sînt cristalizate care au temperaturi nete de topire mult mai ridicate decît ale diaminelor corespunzătoare (fără grupă hidroxil) [1,2], desigur, datorită legăturilor de hidrogen ce se produc în cazul di(hidroxiaminelor).

Compușii obținuți din 3-hidroxipiperidină au temperaturi de topire inferioare celor obținuți din 4-hidroxipiperidina.

Sînt foarte puțin solubili în apă și puțin solubili în etanol, din care se pot recristaliza.

Caracterizări spectrale

Spectre de rotație — vibrație

În spectrele de absorbție în infraroșu ale noilor α,α'-*bis*(N-hidroxipiperidino)xilenilor sînt prezente benzi foarte intense și late, datorită vibrațiilor de valență νO—H.

Lucrînd cu pastile de bromură de potasiu, moleculele sînt puternic asociate. Astfel α,α'-*bis*[N-(4-hidroxi)piperidino]-*p*-xilenul (fig. 1) prezintă o bandă cu un maxim la valori foarte mici ale numerelor de unde, 3165 cm^{-1}, valoare cu mult inferioară celei corespunzătoare ciclohexanolului, asociat polimer (3 320 cm^{-1}). Este foarte probabil că asocierea moleculelor se datorează nu numai legăturilor de hidrogen O—H . . . O, ci și legăturilor N . . . H—O; această ipoteză este susținută de faptul că, la compușii la care inelul benzenic este substituit cu radical metil, care poate împiedica steric formarea legăturilor de hidrogen N . . . H—O, maximele de absorbție se află la valori mai mari ale numerelor de undă. De exemplu, pentru α,α'-*bis*[N-(3-hidroxi) piperidino]-2,4-dimetil-*m*-xilen, la 3 280 cm^{-1}, iar pentru α,α'-*bis*[N-(3-hidroxi)piperidino]duren, la 3 425 cm^{-1}.

Vibrațiile de valență νC—H ale nucleelor benzenice duc la absorbții între 3 100 și 3 000 cm^{-1}. De exemplu, pentru α,α'-*bis*[N-(3-hidroxi)piperidino]-*p*-xilen (fig. 1) este prezentă o bandă la 3 035 cm^{-1}. Aceste benzi lipsesc la compușii derivați de la duren, care nu conțin legături C_{Ar} — H.

Grupele metilen din inelele piperidinice sînt puse în evidență de benzile datorate vibrațiilor νCH_2 antisimetrică și νCH_2 simetrică, care se află la 2 955 cm^{-1} și, respectiv, la 2 865 cm^{-1}. Și în cazul acestor compuși nu se identifică benzi separate pentru grupele CH_2 din punțile ce leagă nucleele aromatice de atomii de azot.

La compușii din această grupă, care au grupe metil substituite pe nucleele benzenice, mai ales cu derivați de la duren, există benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență νCH_3, antisimetrică la 2 960 cm^{-1} și simetrică la 2 870 cm^{-1}, care se suprapun peste banda datorată vibrațiilor de valență antisimetrice ale grupelor metilen.

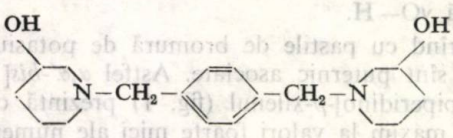
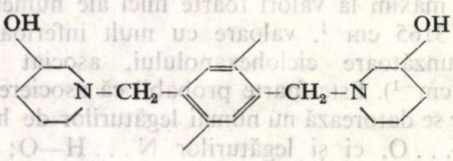
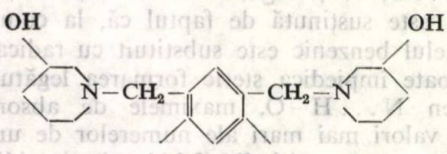
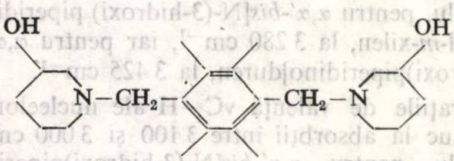
Benzile datorate vibrațiilor de valență νC = C de la 1 600 și 1 585 cm^{-1}, fiind de slabă intensitate, se pun greu în evidență. Cea de la 1 500 ± 20 cm^{-1} este mai intensă și se identifică ușor (fig. 1). De asemenea, cea de la 1 435 ± 15 cm^{-1} este intensă și nu se suprapune peste banda datorată vibrațiilor de forfecare δCH_2 de la 1465 cm^{-1}.

Cea mai intensă bandă din spectru este cea datorată vibrației de valență νC—OH și se află la 1070 cm^{-1}.

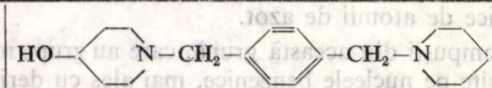
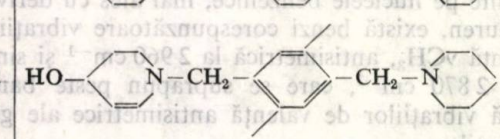
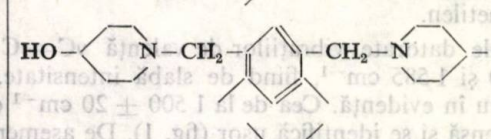
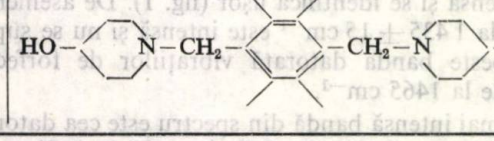
Spectre electronice

α,α'-*bis*(N-hidroxipiperidino)xilenii absorb în ultraviolet datorită tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$, slab în regiunea benzilor de tip *B* și intens în regiunea benzilor de tip E_2. Maximele de absorbție sînt deplasate batocrom în comparație cu cele corespunzătoare benzenului, datorită substituenților.

Tabelul 1

Nr. crt.	Formula de structură	Formula moleculară	C %		H %		N %		t.t., °C	η %
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
1		$C_{18}H_{28}N_2O_2$	71,06	71,48	9,21	8,91	9,20	9,43	165	56,6
2		$C_{20}H_{32}N_2O_2$	72,29	72,16	9,64	10,13	8,42	9,02	149—150	63,3
3		$C_{20}H_{32}N_2O_2$	72,29	72,20	9,64	9,48	8,42	8,35	109	60,0
4		$C_{22}H_{36}N_2O_2$	73,34	73,41	10,0	9,85	7,77	7,46	185	74,5

Tabelul 2

Nr. crt.	Formula de structură	Formula moleculară	C, %		H, %		N, %		t.t., °C	η, %
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
1		$C_{18}H_{28}N_2O_2$	71,06	71,48	9,21	9,28	9,20	9,28	171	56,0
2		$C_{20}H_{32}N_2O_2$	72,31	72,39	9,64	9,48	8,42	8,36	178	53
3		$C_{20}H_{32}N_2O_2$	72,29	72,30	9,64	9,87	8,42	8,50	142	53
4		$C_{22}H_{36}N_2O_2$	73,34	73,71	10,0	10,32	7,77	7,24	219	83,5

Pentru compușii cu nuclee benzenice nesubstituite cu radicali metil, banda E_2, de forma unui umăr, are maximul de absorbție la 215 nm, pentru cei doi radicali metil în poziția 1,3 sau 1,4 la 218 nm, iar pentru cei patru radicali metil la 277 nm; banda de tip *B* are trei maxime de absorbție (pentru compușii cu nuclee benzenice nesubstituite, la 262, 269 și 273 nm, două maxime de absorbție pentru compușii conținînd doi radicali metil la 270 și 279 nm, iar pentru compușii cu patru radicali metil, trei maxime de absorbție la 276, 282 și 287 nm (fig. 2).

Poziția grupelor hidroxil nu influențează, cum era de așteptat, absorbția în ultraviolet.

Spectre de rezonanță magnetică nucleară

Pentru confirmarea structurii moleculare a noilor compuși α,α′-*bis*(N-hidroxipiperidino)xilenii, au fost

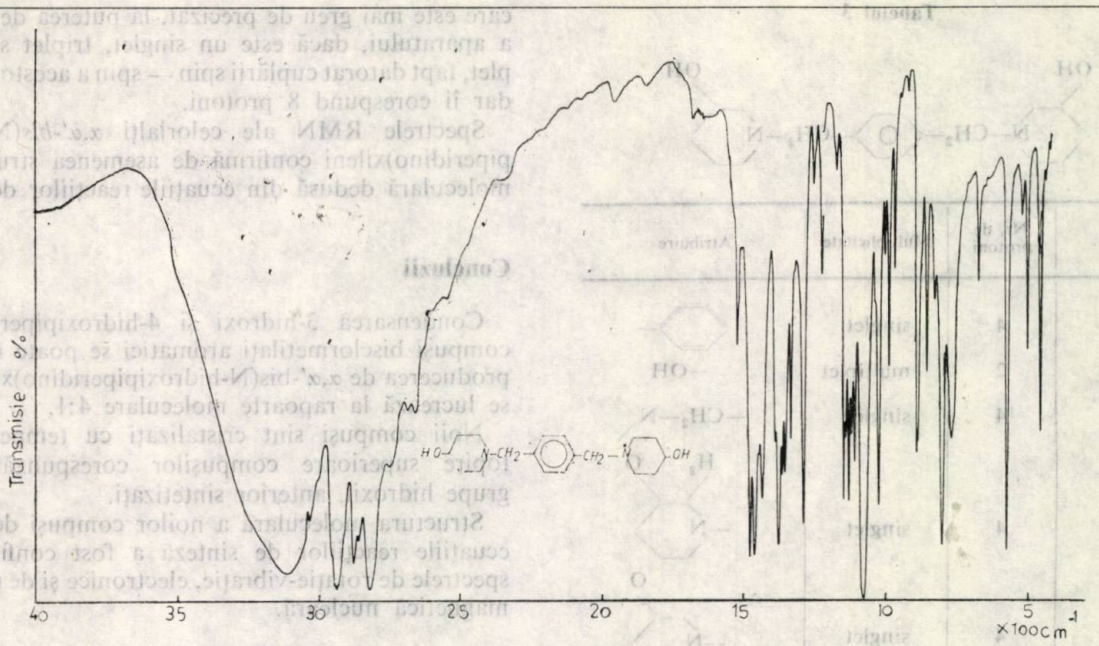


Fig. 1. Spectrul în IR al α,α'-*bis* N-(4-hidroxi)piperidino-p-xilenului.

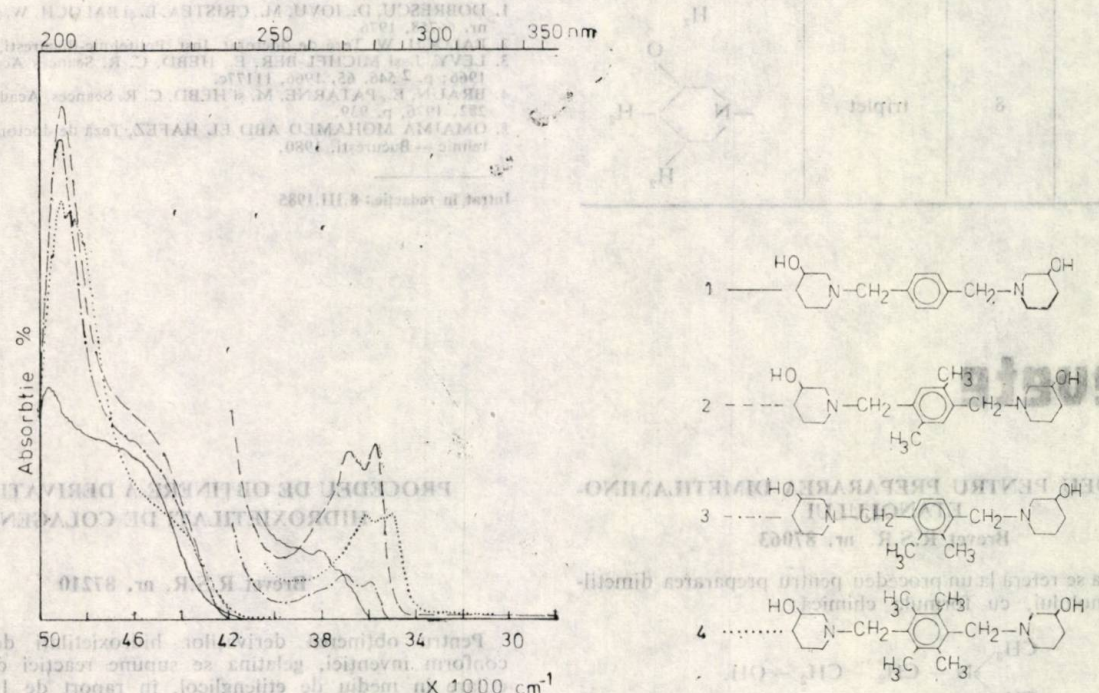


Fig. 2. Spectrele în UV ale unor α,α'-*bis*(hidroxipiperidino)xileni.

obținute spectrele de RMN folosind solvenți deuterați, iar ca standard intern tetrametilsilanul.

α,α'-*bis*[N-(3-hidroxi)-piperidino]-*p*-xilenul, de exemplu (tabelul 3), produce pentru protonii aromatici un singlet la $\delta = 7{,}33$ p.p.m, nucleul benzenic fiind simetric disubstituit.

Grupelor hidroxil le corespunde un multiplet datorită legăturilor de hidrogen, ce determină o dezecranare pronunțată a protonilor la $\delta = 3{,}83$ p.p.m.

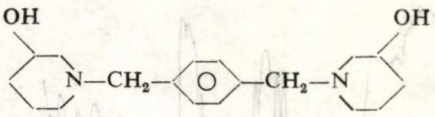
Modul de asociere diferit, dimer, polimer face ca semnalul să nu fie un singlet, dar el corespunde la doi protoni.

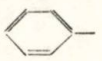
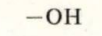
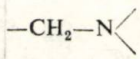
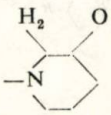
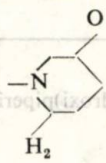
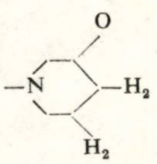
Singletul cu $\delta = 3{,}53$ p.p.m. a fost atribuit, ca și în lucrări anterioare [1, 2], protonilor grupelor metilen ce leagă nucleele benzenice de atomul de azot din nucleele piperidinice.

Singletul cu deplasarea chimică 2,51 p.p.m. a fost atribuit protonilor din grupele metilen, care au în vecinătate atomii de azot și de oxigen, ce produc o dezecranare mai puternică decît pentru protonii din grupele metilen, care au în vecinătate numai atomi de azot cu $\delta = 2{,}41$ p.p.m.

Celorlalți patru protoni vecini din inelele piperidinice li se atribuie un semnal la $\delta = 1{,}63$ p.p.m.

Tabelul 3



δ.p.p.m.	Nr. de protoni	Multiplicitate	Atribuire
7,33	4	singlet	
3,83	2	multiplet	
3,53	4	singlet	
2,51	4	singlet	
2,43	4	singlet	
1,63	8	triplet	

care este mai greu de precizat, la puterea de rezoluție a aparatului, dacă este un singlet, triplet sau multi, plet, fapt datorat cuplării spin — spin a acestor protoni- dar îi corespund 8 protoni.

Spectrele RMN ale celorlalți α,α′-*bis*(N-hidroxi-piperidino)xileni confirmă de asemenea structura lor moleculară dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză.

Concluzii

Condensarea 3-hidroxi și 4-hidroxipiperidinei cu compuși bisclormetilați aromatici se poate realiza cu producerea de α,α′-bis(N-hidroxipiperidino)xileni dacă se lucrează la rapoarte moleculare 4:1.

Noii compuși sînt cristalizați cu temperaturi de topire superioare compușilor corespunzători fără grupe hidroxil, anterior sintetizați.

Structura moleculară a noilor compuși dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză a fost confirmată de spectrele de rotație-vibrație, electronice și de rezonanță magnetică nucleară.

Bibliografie

1. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, E. și BALOCH, W. Brevet R.S.R. nr. 66758, 1976
2. BALOCH, W. Teză de doctorat, Inst. Politehnic-București, 1977.
3. LEVY, J. și MICHEL-BER, E., HEBD, C. R. Seances Acad. Sci. 262, 1966; p. 2 546, 65, 1966, 11177c.
4. BRAUN, E., PATARNE, M. și HEBD, C. R. Seances, Acad. Sci. Seria C 282, 1976, p. 939.
5. OMAIMA MOHAMED ABD EL HAFEZ, Teză de doctorat, Inst. Politehnic — București, 1980.

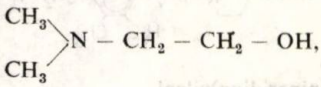
Intrat în redacție: 8.III.1985

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA DIMETILAMINO-ETANOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 87063

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea dimetil-aminoetanolului, cu formula chimică:



utilizat ca intermediar în sinteza organică, activator de polimerizare, catalizator pentru spume poliuretanice, în sinteza schimbătorilor de ioni.

Procedeul pentru prepararea dimetilaminoetanolului constă în reacția dimetilaminei cu oxid de etilenă. Reacția este condusă la un raport dimetilamină / oxid de etilenă / produs brut de reacție de 1/1/1—3/1/2, la o temperatură de maximum 40°C.

Aplicarea invenției prezintă avantajul că printr-un procedeu simplu și ușor de condus se obține un produs de puritate ridicată, cu reducerea consumului de energie la faza de separare.

Dosar nr. 110856
Data înregistrării: 4.05.1983
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl.[3]: CO7C91/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaș, județul Sibiu
Titular: Combinatul Petrochimic — Brazi, Ploiești.

PROCEDEU DE OBȚINERE A DERIVAȚILOR HIDROXIETILAȚI DE COLAGEN

Brevet R.S.R. nr. 87210

Pentru obținerea derivaților hidroxietilați de colagen, conform invenției, gelatina se supune reacției de hidroxi-etilare în mediu de etilenglicol, în raport de 1 : 3—1 : 5, față de gelatină, cu etilenclorhidrină, în raport de 1 : 1, față de gelatină, în prezență de trietilamină, la un raport, stoichiometric față de etilenclorhidrină.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se realizează un derivat de colagen solubil în mediu hidroalcoolic, ușor de aplicat industrial;

— solubilizarea în mediu alcoolic asigură o ușoară conservabilitate;

— derivatul de colagen obținut poate fi aplicat în dermatologie, ca excipient peliculogen la preparate cu antibiotice, antiinflamatoare, soluții iodate, precum și în cosmetică, folosit ca excipient în ape de față unguente hidratante și decongestive.

Dosar nr. 110705
Data înregistrării: 20.04.1983
Data publicării: 30.07.1985

Int. Cl[3],: C08H1/06
Titular: Centrala Industrială de Medicamente și Cosmetice, București

STELIAN FLOREA

Utilizarea reacției Herz în scopul obținerii de benzofurobenztiazoli

C.Z.: 547.789

Prin tratarea clorhidratului 3-aminodibenzofuranului (I) cu protoclorură de sulf, s-a obținut clorura de benzofuro-benzotiazationiu (II) (sare Herz), care a fost transformată în sulfoxid (III) și în mercaptidă de sodiu (IV). Aceasta din urmă a fost utilizată pentru obținerea mercaptidei de zinc (V) și 2-mercapto-benzofurobenztiazolului (VI). Prin RMN, s-a demonstrat că în condițiile reacției Herz, dintre cele două poziții (2 și 4) ale 3-aminodibenzofuranului este preferată poziția 2.

By the treatment of 3-aminodibenzofuran hydrochloride (I) with sulphur protochloride the benzofuro-benzthiazathionium chloride (II) (Herz salt) is obtained. Starting from this salt the sulphoxide (III) and the sodium mercaptide (IV) were prepared. The later was converted to zinc mercaptide (IV) and 2-mercapto-benzofuro-benzthiazole (VI). By NMR it was shown that, under the conditions of the Herz reaction, from the two positions (2 and 4) of the 3-aminodibenzofuran, the position 2 is preferred.

Обработкой хлоргидрата 3-аминодибензофурана (I) протохлористой серой был получен хлористый бензофуро-бензотиазатионий (II) (соль Герца), который превращали в сульфоксид (III) и меркаптид натрия (IV). Последний использовали для получения меркаптида цинка (V) и 2-меркапто-бензофуробензтиазола (VI). При помощи ЯМР было показано, что в условиях реакции Герца из двух позиций (2 и 4) 3-аминодибензофурана имеет предпочтение позиция 2.

În vederea obținerii de noi compuși potențial biologic activi din clasa benzofuro-benztiazolului, s-a supus reacției Herz [1] clorhidratul 3-aminodibenzofuranului (I). Sarea Herz obținută (II) a fost transformată în sulfoxid (III), după indicațiile lui Leaper [2], sau în mercaptidă de sodiu (IV), după cele ale lui Ast și Bogert [3]. Compusul (IV) a mai fost obținut și din (III), prin hidroliză bazică [2]. Mercaptida de sodiu (IV) a fost transformată în mercaptidă de zinc (V) după indicațiile din literatură [3], sau ciclizată cu sulfură de carbon (după metoda lui Leaper utilizată la obținerea 2-mercapto-6-fenilbenztiazolului), în intenția de a obține 2-mercapto-benzofuro-benztiazolul (VI).

Reacțiile efectuate sînt reprezentate în schema 1, iar compușii (II), (III) și (V) nu sînt descriși în literatură.

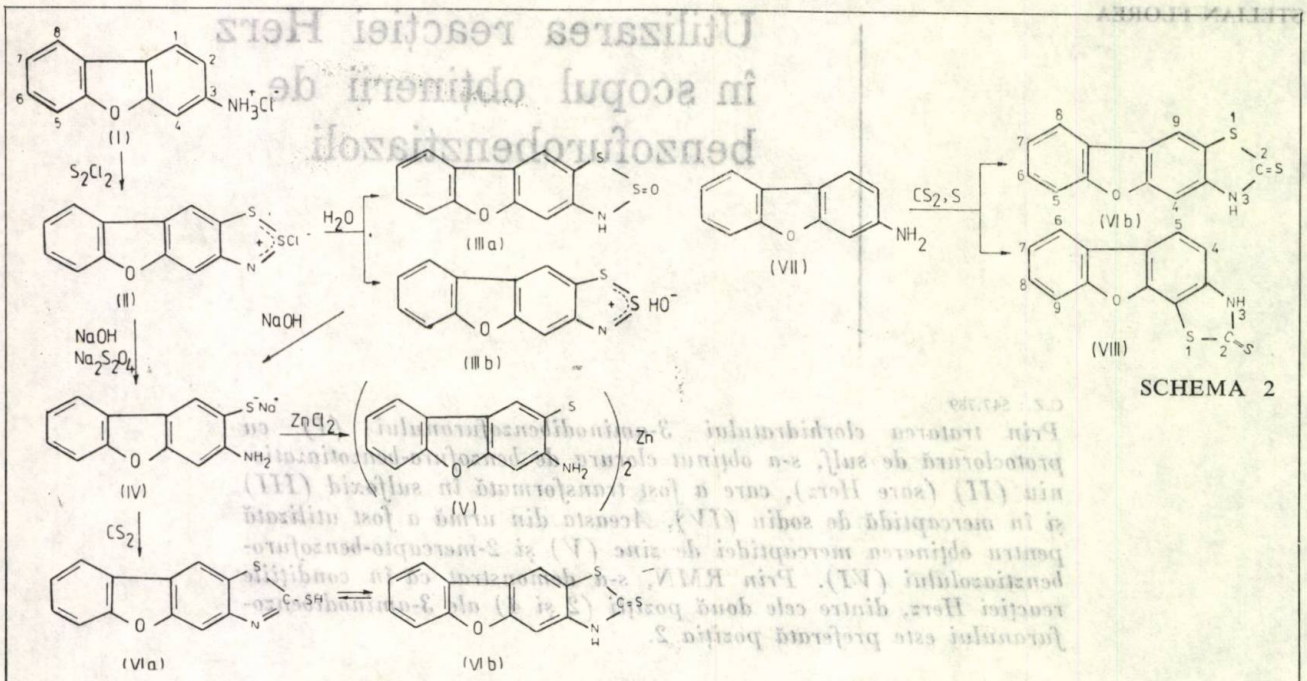
Rezultate și discuții

Din cauza solubilității foarte scăzute a mercaptidei de zinc (V) în solvenții obișnuiți, încercările de a închide ciclul tiazolic pornind de la (V) au eșuat. În schimb, a decurs cu foarte bun randament reacția mercaptidei de sodiu (IV) cu sulfură de carbon, cu obținere de 2-mercaptobenzofurobenztiazol (VIb). Pentru această formă tautomeră pledează lipsa din spectrul de RMN-^{1}H a semnalului protonului din grupa —SH și datele din literatură [4].

Deoarece în condițiile reacției Herz sulful ar putea intra atît în poziția 2 a dibenzofuranului, cît și în poziția 4, în final ar trebui să se obțină 2-mercaptobenzofuro[2, 3-*f*]benztiazolul (VIb) sau 2-mercaptobenzofuro[3,2-*g*]benztiazolul (VIII). Determinarea structurii produsului de reacție prezintă interes, deoarece, într-o lucrare anterioară [5], s-a arătat că prin reacția 3-aminodibenzofuranului (VII) cu sulfură de carbon și cu sulf s-au obținut izomerii (VIb) și (VIII) în amestec (schema 2).

Mercaptoderivatul a cărui obținere este descrisă în această lucrare are analiza elementară corespunzătoare dar cromatografia pe strat subțire arată existența a doi compuși. Pentru a putea spune care din cei doi izomeri predomină în amestec, s-a înregistrat spectrul de RMN^{-1}H în dimetilsulfoxid deuterat la 80 MHz. Spectrul prezintă doi singleți situați la 7,43 și, respectiv, 8,27 p.p.m., care pot fi atribuiți protonilor din pozițiile 4 și, respectiv, 9 ale izomerului liniar. În spectru mai apar și semnale care ar putea fi atribuite celor doi dubleți corespunzători protonilor din pozițiile 4 și 5 din izomerul angular (VIII), intensitatea acestor semnale este însă mult mai slabă.

Dr. chim. STELIAN FLOREA, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe ale Naturii.



SCHEMA 1

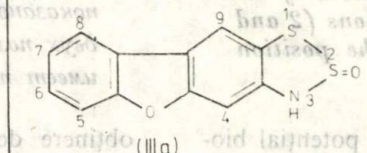
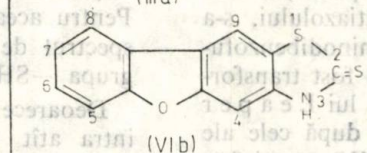
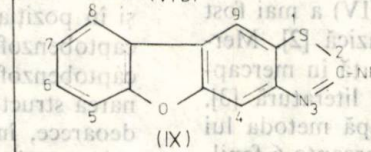
SCHEMA 2

Reiese că produsul obţinut conţine în cea mai mare parte izomerul liniar (VIb).

Deoarece în timpul şirului de transformări care au condus la izomerul (VI) şi prin purificările efectuate s-ar putea schimba raportul celor doi izomeri în amestec, s-a înregistrat spectrul de RMN la sulfoxidul (III) brut obţinut din sarea Herz prin hidroliză. Şi de această dată, în spectru au apărut doi singleţi la 7,40 şi, respectiv, la 8,16 p.p.m., atribuite izomerului liniar prezentat în schema 1, alături de semnale mult mai slabe, care se pot atribui izomerului angular. Din aceste date experimentale rezultă că prin reacţia Herz (aplicată la 3-aminodibenzofuran) sulful intră de preferinţă în poziţia 2 a dibenzofuranului.

TABELUL 1

Deplasările chimice δH (ppm) ale semnalelor unor protoni din compuşii IIIa, VIb şi IX

Compusul	δ în poziţia 4	δ în poziţia 9
 (IIIa)	7,40	8,16
 (VIb)	7,43	8,27
 (IX)	7,67	8,39

Într-o lucrare anterioară [6] s-a prezentat interpretarea spectrului de RMN-^{1}H al 2-aminobenzofuro [2,3-*f*]benztiazolului (IX). Pentru protonii din poziţiile 4 şi 9, s-au găsit deplasările chimice de 7,67 şi, respectiv, 8,39 p.p.m.

Este interesant de corelat deplasările chimice ale protonilor din poziţiile 4 şi 9 din compuşii (IIIa), (VIb) şi (IX) cu ambianţa structurală. În tabelul 1, s-au prezentat structurile acestor compuşi alături de deplasările chimice ale protonilor în discuţie.

Din tabel se constată că influenţa ciclului condensat cu dibenzofuranul asupra protonilor vecini este diferită. Curentul circular determinat de delocalizarea electronilor π este, probabil, factorul esenţial în deplasarea spre cîmp mai slab a semnalelor de rezonanţă corespunzătoare protonilor din poziţiile 4 şi 9 din compusul (IX). Aromaticitatea mai scăzută, datorită formei tautomere tionice, a heterociclului condensat cu dibenzofuranul în compusul (VIb) ar trebui să determine o dezecranare mai scăzută a protonilor discutaţi, adică valori p.p.m. mai mici, ceea ce s-a constatat experimental. În cazul compusului (IIIa), ciclul condensat cu dibenzofuranul nu este aromatic, fapt sugerat de deplasările chimice şi mai mici (în scara p.p.m.) găsite experimental. În acest fel, spectrul de rezonanţă magnetică protonică aduce un argument în plus în favoarea structurii (IIIa), excluzînd-o pe cealaltă (IIIb).

Partea experimentală*

Clorura de benzofurobenzotiazationiu (II). Se agită 5 h la temperatura camerei 2g (0,009M) clorhidrat al 3-aminodibenzofuranului (I) şi 8,6 ml (14,3 g = 0,1M) protoclorură de sulf. Se lasă să stea peste noapte, se adaugă 20 ml benzen anhidru şi se refluxează încă 6 h.

După răcire, se filtrează şi precipitatul se spală cu benzen anhidru. Se usucă la temperatura ambiantă. Se obţin 2,7 g sare Herz de culoare roşie închisă.

$C_{12}H_6NOS_2Cl$ (279,5) — calculat: Cl 12,7% S 22,9%
— găsit: Cl 12,3% S 23,1%

Benzofurobenzoditiazol-2-oxidul (III). 1 g Sare Herz (II) s-a introdus în 100 ml apă, la care s-au adăugat cîteva picături de acid formic 90%. S-a lăsat să stea la temperatura ambiantă, agitînd din cînd în cînd, pînă ce s-a obţinut un precipitat crem. Precipitatul se filtrează, se spală bine cu apă şi se usucă. Se obţin 0,7 g produs crem cu p.t. = 148—150°C.

$C_{12}H_7NO_2S_2$ (261,3) — calculat: N 5,3%;
— găsit: N 5,5%;

Mercaptida de sodiu (IV)

a) 5 g Sare Herz (II) se introduc în 350 ml apă-gheaţă. Se agită puţin şi apoi se adaugă 50 ml soluţie NaOH 20% şi 6 g ditionit de sodiu dizolvat în cantitatea minimă de apă. Se agită 15 min la temperatura ambiantă şi apoi se încălzeşte pe baie de apă la fierbere timp de 45 min. Cea mai mare parte a solidului trece în soluţie, iar ceea ce a mai rămas se îndepărtează prin filtrare. În soluţia obţinută, se află mercaptida de sodiu.

b) Din (III) după metoda lui Leaper [2].

Mercaptida de zinc (V). Se tratează 5 g sare Herz (II) cu 140 ml apă şi 60 g gheaţă. Se agită la temperatura camerei pînă ce suspensia devine incoloră. Se alcalinizează cu soluţie NaOH 30% pînă la *p*H puternic alcalin şi se adaugă 7 g ditionit de sodiu. Se agită la temperatura ambiantă o oră şi apoi se încălzeşte pe baie de apă la fierbere încă o oră. Se filtrează suspensia fierbinte. La soluţie se adaugă o soluţie de clorură (sau sulfat) de zinc pînă ce nu mai precipită, apoi se adaugă acid acetic pînă la mediu slab acid, pentru a dizolva hidroxidul de zinc format. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă la temperatura ambiantă. Se obţin 5 g mercaptidă de zinc care se poate purifica prin dizolvare în soluţie alcoolică de acid clorhidric şi reprecipitare cu soluţie de acetat de sodiu.

$C_{24}H_{16}N_2O_2S_2Zn$ (493,9) — calculat: Zn 13,2%
— găsit: Zn 13,3%

2-Mercaptobenzofurobenztiazolul (VI). În soluţia de mercaptidă de sodiu obţinută anterior se adaugă 4 ml sulfură de carbon şi se refluxează 5 h pe baie de apă. După răcire, soluţia se neutralizează cu acid clorhidric diluat. Precipitatul se filtrează şi se spală cu apă. Se obţin, după uscare la 110°C, 3,5 g produs galben pal, care se purifică prin dizolvare în NaOH 10%, filtrare şi acidulare cu acid clorhidric a soluţiei alcaline. Se poate purifica şi prin recristalizare din xilen. Produsul alb-gălbui are p.t. = 265—267°C.

$C_{13}H_7NOS_2$ (257,3) — calculat N 5,4%
— găsit N 5,6%

* Punctele de topire nu sînt corectate. Spectrele de RMN-^{1}H au fost înregistrate cu un aparat TESLA tip BS487B la 80 MHz, în DMSO-d_6, standard intern HMDS.

Bibliografie

1. WARBURTON, W. K., Chem. Rev ., 57, 1957, p. 1011.
2. LEAPER, J. M. F., J. Amer. Chem. Soc., 53, 1931, p. 1891.
3. AST, M. G. şi BOGERT, M. T., Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 54, 1935, p. 917.
4. SCHAVIRINA, V. V. şi JURAVLEV S. V., Xim. Geterotsikl. Soedin. nr. 1, 1971, p. 42.
5. FARCAŞAN, V. şi FLOREA, S., Rev. Roumaine Chim., 21, 1976, p. 621.
6. FLOREA, S., KIMPENHAUS, W. şi FARCAŞAN, V., Org. Magn. Resonance, nr. 9, 1977, p. 133

Intrat în redacţie: 12.III.1985

recenzii

***** Ingineria prelucrării hidrocarburilor. Petrol — petrochimie — volumul II.** Seria inginerie chimică, coordonator G. S. Suciu, Ed. Tehnică, Bucureşti 1985, 472 pag.

Cel de-al doilea volum din „Ingineria prelucrării hidrocarburilor" apare într-un moment cînd în ţara noastră, în cincinalul 1986—1990, se modernizează tehnologiile, în vederea reducerii accentuate a consumurilor de materii prime, de combustibili, de energie, de reciclare şi transformare a materialelor recuperabile, a mecanizării şi automatizării acestora, care, în final, să ducă la dublarea productivităţii muncii. Petrochimiei, ca ramură de bază a economiei naţionale, îi revine sarcina adîncirii superioare a prelucrării petrolului şi a chimizării fracţiunilor rezultate, inclusiv a celor grele, la produse chimice şi combustibili superiori, prin aplicarea de noi tehnologii sau prin modernizarea celor existente. Volumul cuprinde trei capitole, în continuare de la primul volum, în care sînt tratate din punct de vedere al ingineriei chimice, procesele şi relaţiile ce stau la baza proiectării principalelor aparate din instalaţiile de prelucrare a petrolului şi din petrochimie.

În cele trei capitole, scrise de specialişti din domeniul ingineriei prelucrării petrolului şi petrochimiei, cadre didactice de la Institutul de Petrol şi Gaze din Ploieşti, sînt prezentate într-o formă sintetică: bilanţuri de masă şi energie, procesul de transfer şi impuls, de energie termică şi de masă, principiile, relaţiile cheie şi aplicarea lor numerică la dimensiunea conductelor, aparatelor de schimb de căldură, a instalaţiilor frigorifice, a pompelor de căldură şi cuptoarelor.

În capitolul al 5-lea. „Transferul de impuls şi aplicaţii", (autor T. Oroveanu) sînt tratate: modelul matematic al curgerii fluidelor, vehicularea lichidelor şi gazelor prin conducte, curgerea peste corpuri solide, pompe, compresoare şi separarea sistemelor disperse.

Capitolul al 6-lea, care tratează despre transmisia căldurii, cuprinde mai multe subcapitole scrise de mai mulţi autori şi anume: bilanţurile de materie şi energie, mecanismele de transmisie a căldurii (G. C. Suciu), coeficienţii parţiali de transfer de căldură, dimensionarea aparatelor de schimb de căldură (M. Pătraşcu), cuptoare tubulare (A. Nicoară), instalaţii frigorifice şi pompe de căldură (D. Dobrinescu) şi izolarea termică (M. Pătraşcu).

Ultimul capitol, al 7-lea, prezintă transferul de masă şi cuprinde subcapitolele: cinetica transferului de masă (C. Taran), echilibrul lichid — vapori (G. Sburlea) şi procese de vaporizare şi condensare (C. Strătulă).

La fiecare capitol sau subcapitol se indică bibliografia adusă la zi (1984). Numeroase scheme de utilaje, grafice, tabele şi execuţii ajută la explicarea textului şi a relaţiilor fizico-matematice.

Lucrarea este scrisă într-un limbaj tehnic clar, precis şi concis şi se recomandă inginerilor şi chimiştilor proiectanţi, cercetători, sau din exploatare din domeniul prelucrării petrolului şi al petrochimiei şi din celelalte ramuri şi studenţilor facultăţilor de chimie şi chimizarea hidrocarburilor.

C. A. COCIAŞU

QIU XING-CHU
ZHU YING-QUAN
ZHANG LIN

Studiul reacției de culoare a cobaltului (II) cu 5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluen (5-Cl-padat). Aplicații

C.Z.: 543.43: 546.73

Reactivul propus, 5-(5-cloro-2 piridilazo)-2, 4-diaminotoluen (5-Cl-PADAT), formează cu cobaltul (II) un complex 1:2, care prezintă un maximum de absorbție la 585 nm, atît în mediu acid, cît și alcalin, cu un coeficient molar de absorbție de $1{,}12 \cdot 10^5$ l $mol^{-1}cm^{-1}$. Legea Lambert-Beer se respectă pînă la o concentrație de cobalt de 0,5 μg/ml. Sînt prezentate interferențele diferiților ioni. Metoda propusă a fost aplicată la determinarea cobaltului în probe de oțel și nichel metalic, iar rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin metoda care utilizează sare nitrozo-R.

The 5-(5-chloro-2-pyridylazo)-2,4 diaminotoluene (5-Cl-PADAT) reacts with the cobalt (II) to form a 1:2 complex (metal-ligand), having the highest absorption point at 585 nm, in acid alkaline media. The molar absorption coefficient is of $1.12.10^5$ l $mol^{-1}cm^{-1}$. The Lambert-Beer law is observed until a cobalt concentration of 0.5 μg/ml. The tolerance limits of various ions are given. This method was applied to the determination of cobalt in steel and metal nichel and the results were compared to those obtained by the nitrozo-R method.

Предлагаемый реактив 5-(5-хлоро-2-пиридилазо)-2,4-диаминотолуол (5-С-ПАДАТ) образует с кобальтом (II) комплекс 1:2, представляющий максимум абсорбции при 585 нм как в кислой, так и в шелочной среде, с молярным коэффициентом абсорбции, равным $1{,}12\ 10^5$ хл.моль$^{-1}$ см$^{-1}$. Закон Ламберта-Бира соблюдается до концентрации кобальта, равной 0,5 г/мл. Представлены интерференции различных ионов. Предлагаемый метод применялся для определения кобальта в образцах стали и металлического никеля, а результаты сравнивались с полученными методом, использующим нитрозо-R соль.

În scopul de a găsi noi reactivi sensibili și selectivi pentru determinarea cobaltului, au fost studiați azoderivații conținînd nuclee piridinice 5-substituite.

În 1971, Shibata și colaboratorii [1] au prezentat prepararea PADAB și a derivaților săi halogenați, pe care i-au utilizat la determinarea cobaltului. Introducerea unei grupări metil în diamină [2] a dus la îmbunătățirea absorbției molare și a selectivității PADAB-ului. Gruparea metil contribuie la creșterea absorbanței ligandului și, în același timp, la descreșterea reactivității lui în raport cu fierul și cromul, comparativ cu compusul PADAB.

În această lucrare este prezentat studiul spectrofotometric al sistemului Co(II)-5-Cl-PADAT, în mediu apos.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură

Toți reactivii folosiți au fost de puritate analitică și toate soluțiile au fost preparate cu apă distilată, deionizată.

Soluția de azotat de cobalt a fost preparată prin încălzirea a 0,5 g cobalt metalic (puritate 99,99%) cu 10 ml acid azotic (1:1). După răcire, soluția rezultată a fost transferată într-un balon cotat de 500 ml. Această soluție a constituit soluția-stoc.

Soluția de 5-Cl-PADAT 0,02% a fost preparată prin dizolvarea cantității necesare de 5-Cl-PADAT* în etanol, prin încălzire pe baie de apă.

Soluția-tampon de acid acetic—acetat de sodiu cu pH = 5 a fost preparată așa cum s-a descris anterior [3].

Aparatele utilizate au fost descrise anterior [3—5].

Modul de lucru

Din soluția stoc se pipetează într-un balon cotat de 25 ml un volum de soluție corespunzînd la 2—10 μg cobalt. Se adaugă 5 ml soluție-tampon (pH=5) și 1 ml soluție 0,02% de 5-Cl-PADAT. Se încălzește soluția pe o baie de apă timp de 5 min., după

QIU XING-CHU, Institutul de Cercetări pentru Protecția Mediului Înconjurător, GAnzhon Jiangxi — China.
ZHU YING-QUAN și ZHANG LIN, P.O.Box. 82, Chengdu — China.

Produsul 5—Cl-PADAT a fost preparat de Zhou Xing-Cai de la Institutul de cercetări pentru reactivi chimici din Tianjin (China).

care se răcește la temperatura camerei. Se adaugă 10 ml de acid clorhidric 1:1 și se aduce la semn cu apă distilată.

Se măsoară absorbanța probei într-o cuvă de 1 cm, la 585 nm, față de o probă-martor preparată în aceleași condiții.

Rezultate și discuții

Cobaltul (II) reacționează cu 5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluenul, atît în mediu slab acid, cît și în mediu alcalin, formînd un compus colorat, stabil. Compusul prezintă un maximum de absorbție la 585 nm și are un coeficient molar de absorbție de $1{,}12 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1}$ cm^{-1}. În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbție în vizibil atît pentru compusul colorat (curba *2*), înregistrate față de reactiv ca martor, cît și pentru reactiv (curba *1*), înregistrat față de apă, ca martor. Se constată că pentru lungimi de undă mai mari de 560 nm reactivul 5-Cl-PADAT prezintă o absorbanță neglijabilă, în timp ce complexul cu cobalt (II) are chiar în acest domeniu maximul de absorbție (585 nm). Pentru acest motiv, s-a ales ca lungime de undă optimă pentru determinarea cobaltului $\lambda = 585$ nm.

Urmărind influența *p*H-ului asupra absorbanței și, deci, asupra stabilității compusului, s-a constatat (fig. 2) că pentru domeniul de *p*H = 4—9 absorbanța rămîne practic constantă. Pentru efectuarea în continuare a determinărilor, a fost ales *p*H-ul cu valoarea 5.

Pentru determinarea concentrației optime de reactiv 5-Cl-PADAT pentru formarea complexului, s-a măsurat absorbanța unei serii de soluții care au conținut 10 μg cobalt și cantități variabile de soluție de 5-Cl-PADAT 0,02%. S-a constatat că 5 ml soluție 0,02% de 5-Cl-PADAT 0,02% sînt suficienți pentru a complexa 10 μg cobalt (fig. 3).

În aceste condiții de concentrație și *p*H, compusul se formează instantaneu și absorbanța lui rămîne constantă cel puțin 48 ore.

Alți parametri studiați pentru caracterizarea reacției de culoare au fost temperatura și timpul de încălzire. S-a constatat că temperatura optimă pentru dezvoltarea culorii este 100°C, iar timpul de încălzire corespunzător acestui scop este 5 min.

Compoziția complexului format în condițiile stabilite a fost determinată prin metoda variațiilor continue a lui Job și prin metoda raportului molar. Ambele metode indică formarea unui complex în care raportul metal: ligand este 1:2.

S-a urmărit, de asemenea, influența diferiților ioni asupra absorbanței complexului colorat. În tabelul 1 sînt prezentate cantitățile maxime admise pentru diferiți ioni la determinarea a 10 μg cobalt.

Dacă, de exemplu, cantitatea de Fe(III) prezentă în probă depășește 5 mg, adică limita maximă admisă, fierul va interfera în determinarea cobaltului, determinînd o eroare pozitivă. El poate fi mascat prin adaos de soluție de Zn-EDTA sau soluție de 5% pirofosfat de sodiu.

Procedeul recomandat a fost aplicat pentru trasarea curbei de calibrare. Ecuația dreptei obținută prin metoda celor mai mici pătrate a fost:

$$A = 0{,}0764\ C - 0{,}001$$

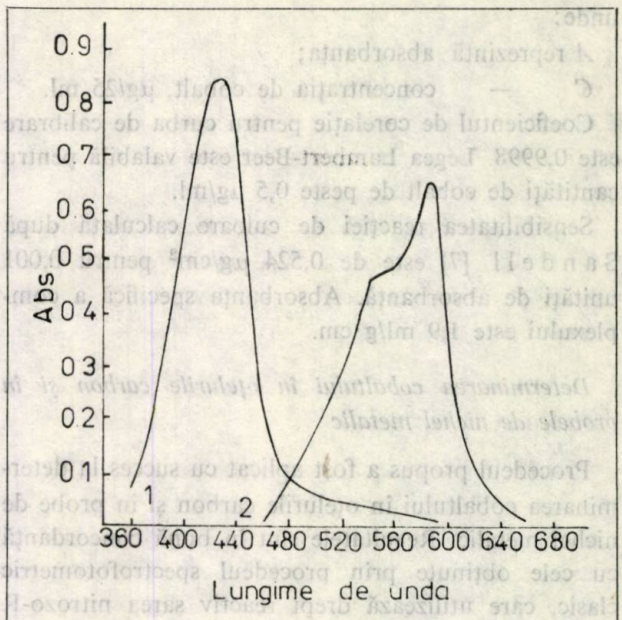


Fig. 1. Curbele de absorbție a 5-Cl-PADAT și complecșilor săi cu cobaltul:
1 — absorbția reactivului măsurată față de apă (5-Cl-PADAT)-3,06 $\cdot 10^{-4}$ M; *2* — absorbția complexului Co-5-Cl-PADAT măsurată față de reactiv (luat în lucru 10 μg Co, cuvă = 1 cm)

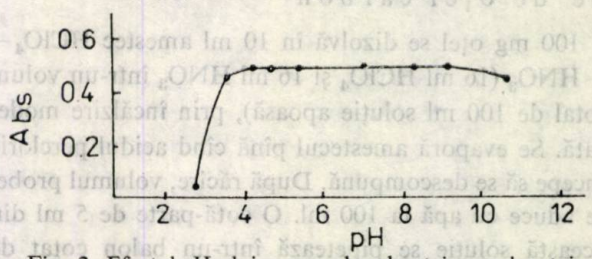


Fig. 2. Efectul *p*H-ului asupra absorbanței complexului $\lambda = 585$ nm, 5 μg Co.

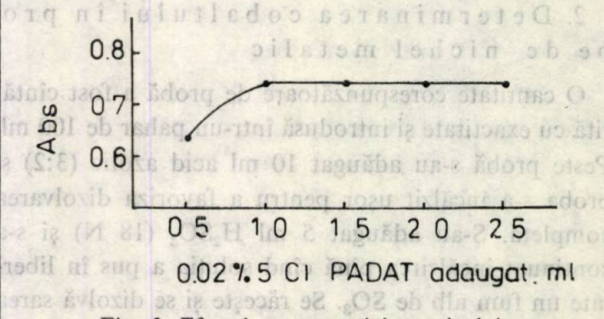


Fig. 3. Efectul concentrației reactivului

Tabelul 1

CANTITĂȚILE MAXIME DIN DIFERIȚI IONI ADMISE PENTRU DETERMINAREA A 10 μg COBALT

Ioni	Cantitatea admisă, μg,
Mg^{2+}	1 000
Fe^{3+}	5 000
Ca^{2+}	800
Al^{3+}	100
Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Mo(VI)	50
Ti(IV)	20
Ni^{2+}	10
Cu^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+}, La^{3+}, V(IV), Cr(VI), W(VI)	5
Pd^{2+}	2

* Cantitatea maximă tolerată.

unde:

A reprezintă absorbanța;

C — concentrația de cobalt, μg/25 ml.

Coeficientul de corelație pentru curba de calibrare este 0,9998. Legea Lambert-Beer este valabilă pentru cantități de cobalt de peste 0,5 μg/ml.

Sensibilitatea reacției de culoare calculată după Sandell [7] este de 0,524 $\mu g/cm^2$ pentru 0,001 unități de absorbanță. Absorbanța specifică a complexului este 1,9 ml/g·cm.

Determinarea cobaltului în oțelurile carbon și în probele de nichel metalic

Procedeul propus a fost aplicat cu succes la determinarea cobaltului în oțelurile carbon și în probe de nichel metalic. Rezultatele sînt în bună concordanță cu cele obținute prin procedeul spectrofotometric clasic, care utilizează drept reactiv sarea nitrozo-R [6] (tabelul 2).

1. Determinarea cobaltului în probe de oțel carbon

100 mg oțel se dizolvă în 10 ml amestec $HClO_4$—HNO_3 (16 ml $HClO_4$ și 16 ml HNO_3 într-un volum total de 100 ml soluție apoasă), prin încălzire moderată. Se evaporă amestecul pînă cînd acidul percloric începe să se descompună. După răcire, volumul probei se aduce cu apă la 100 ml. O cotă-parte de 5 ml din această soluție se pipetează într-un balon cotat de 25 ml și se procedează așa cum s-a descris anterior.

2. Determinarea cobaltului în probe de nichel metalic

O cantitate corespunzătoare de probă a fost cîntărită cu exactitate și introdusă într-un pahar de 100 ml. Peste probă s-au adăugat 10 ml acid azotic (3:2) și proba s-a încălzit ușor pentru a favoriza dizolvarea completă. S-au adăugat 5 ml H_2SO_4 (18 N) și s-a continuat încălzirea pînă cînd soluția a pus în libertate un fum alb de SO_3. Se răcește și se dizolvă sarea în 10 ml acid clorhidric (1:1). Se trece cantitativ cu apă distilată într-un balon cotat de 250 ml. Se pipetează într-o pîlnie de separare o cotă-parte din soluția probei, ușor acidă, care să conțină nu mai mult de 10 μg cobalt. Dacă proba conține și cupru, pentru mascarea lui, se pot adăuga cîteva picături dintr-o soluție de tiouree 5%. Se adaugă apoi 1 ml soluție de NH_4SCN 50%, se ajustează *p*H-ul soluției la valoarea 1 cu HCl și se adaugă 1 ml soluție de diantipirilmetan 2% (preparată în HCl 4N). Cobaltul din această probă a fost extras prin agitare energică cu 10 ml cloroform, timp de 2 min. Faza organică se trece într-un pahar de 100 ml și se îndepărtează solventul prin mineralizare cu HNO_3 și $HClO_4$. În final conținutul de cobalt a fost determinat conform procedeului descris anterior.

Tabelul 2

DETERMINAREA COBALTULUI

Proba	Obținut prin metoda cu sare nitrozo-R, %	Obținut prin metoda propusă, %	Valoarea medie	Deviație standard	Deviație standard relativă, %
Oțel carbon	0,045	0,046 0,044 0,046 0,046 0,047 0,045	0,0457	0,00103	2,26
Nichel metalic	0,073	0,071 0,070 0,071 0,071 0,703 0,071	0,0712	0,00098	1,38
Nichel metalic	0,083	0,084 0,082 0,082 0,086 0,082 0,082	0,0830	0,00167	2,01

Bibliografie

1. SHIBATA, S., FURUKAWA, M., ISHIGURO, Y., și SASAKI, S., Anal. Chim. Acta, 55, 1971, p. 231.
2. SHIBATA, S., Japan Analyst, 23, 1974, p. 1417.
3. ZHU, Y. Q. și ZHANG, L., Talanta, 30, 1983, p. 291.
4. QIU, X. C. și ZHU, Y. Q., Mikrochim. Acta, 111, 1983, p. 1.
5. *** Anal. Chim. Actu, 149, 1983, p. 375.
6. MARCZENKO, Z., „Spectrophotometric determination of elements", Ellis Horwood, Chichester, 1976.
7. SANDELL, E. B., „Colorimetric determination of traces of metals" Interscience, New York, 1959.

Intrat în redacție: 19.IV.1986

IOAN GRECU
ROBERT SĂNDULESCU
MARIA NEAMȚU

Combinații complexe ale unor bioelemente cu aminoacizi

III. Complecși simpli și micști ai Mn(II), Cu(II) și Zn(II) cu aminoacizi

C.Z.: 546: 56—886: 547.965: 546.71—386

Interacțiunile dintre ionii metalelor tranziționale și aminoacizi sînt de o importanță biologică considerabilă. S-au studiat o serie de complecși simpli și micști ai Mn(II), Cu(II) și Zn(II) cu acidul aspartic, acidul glutamic și metionină. S-au sintetizat și izolat complecșii aminoacizilor cristalizați de culoare slab roz pentru Mn(II), albastră pentru Cu(II) și albă pentru Zn(II), solubili în apă, exceptînd complecșii Cu(II). Analiza elementară a confirmat raportul de combinare 1:2, în complecșii simplii, și 1:1:1 în cei micști. S-a efectuat un studiu termogravimetric, termodiferențial, spectral în UV, vizibil și în IR comparativ cu aminoacizii luați în lucru, iar din interpretarea rezultatelor și corelarea lor cu datele din literatură se propun structurile probabile ale noilor combinații complexe.

The interaction of the transition metal ions with the aminoacids is of great biological importance. We have studied a series of simple and mixed compounds of Mn (II), Cu(II) and Zn(II) with the aspartic and the glutamic acids and the methionine. The complex aminoacids gave light pink Mn(II) crystals, blue Cu(II) crystals and white Zn(II) crystals which proved to be water soluble, except the Cu(II) complexes. The elementary analysis confirmed the 1:2 combination ratio in simple complexes and the 1:1:1 ratio in the mixed ones. Comparative thermogravimetric, thermodifferential, UV, visible and IR studies were performed on the working aminoacids. The results were compared to the literature data and the possible structures of new complex compounds were suggested.

Взаимодействия между ионами переходных металлов и аминокислотами имеют значительную биологическую важность. Был изучен ряд простых и смешанных комплексов Mn(II), Cu(II) и Zn(II) с аспарагиновой кислотой, глутамовой кислотой и метионином. Были синтезированы и изолированы кристаллические комплексы аминокислот слаборозового цвета для Mn(II), синего — для Cu(II) и белого — для Zn(II), водорастворимые за исключением комплексов Cu(II). Элементарный анализ подтвердил соотношение соединения 1:2 в простых комплексах и 1:1:1 в смешанных. Проведено термогравиметрическое, термодифференциальное, спектральное в УФ, видимой и ИК областях изучение в сравнении с переработанными аминокислотами и на основе интерпретации результатов и их корреляции с литературными данными предлагаются вероятные структуры новых комплексных соединений.

Interacțiunile dintre ionii metalelor tranziționale și aminoacizi sînt de o importanță biologică considerabilă, studiul complecșilor metalici ai aminoacizilor fiind o etapă logică în explicarea unor procese biologice sau stări patologice, pot constitui modele pentru studiul efectelor farmacodinamice ale medicamentelor [1,2] și sînt chiar utilizate în terapie, datorită propriei lor acțiuni farmacodinamice sau pentru mărirea biodisponibilității și diminuarea toxicității unor ioni metalici.

Ionul Mn(II) sub forma diverselor combinații organice și anorganice este utilizat în tratamentul unor afecțiuni alergice, cardiovasculare și al anemiei, la fel ca și ionul Cu(II), care favorizează mobilizarea Fe(II) din depozite. Cu(II), în special sub forma complexului cu acidul gluconic, constituie elementul principal în medicația biocatalitică a stărilor infecțioase, inflamatorii și a maladiilor virale, iar Zn(II) este implicat în reglarea unor sinteze biologice esențiale, ca sinteza insulinei și corectarea unor disfuncții hipofizo-genitale și pancreatice [1].

Prof. dr. doc. IOAN GRECU și dr. MARIA NEAMȚU, Institutul de Medicină și Farmacie — Cluj Napoca. Facultatea de Farmacie.
Dr. ROBERT SĂNDULESCU, Oficiul Farmaceutic — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE

Complexul	Me, %		N, %		S, %		Raportul de combinare	Aspectul, culoarea	p.t., °C
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit			
$Mn(Asp)_2$	17,32	16,76	8,83	9,26	—	—	1:2	cristale roz-pal	152—158 (desc)
Mn(Asp) (Met)	14,83	13,97	7,56	7,84	8,65	8,76	1:1:1	plăcuţe albe	144—151 (desc)
Mn(Asp) (Glu)	14,96	14,43	7,62	7,78	—	—	1:1:1	măsă sticloasă	140—144 (desc)
$Mn(Glu)_2$	13,17	12,64	6,71	6,71	—	—	1:2	pulbere albă	145—150 (desc)
Mn(Glu) (Met)	14,29	13,91	7,29	7,41	8,34	8,46	1:1:1	cristale albe	140—145 (desc)
Mn(Met)	14,87	14,49	7,58	7,67	17,36	17,02	1:2	cristale albe	180 (desc)
$Cu(Asp)_3$	13,91	13,73	9,20	9,09	—	—	1:3	pulbere albastră	120—124 (desc)
Cu(Asp) (Met)	18,53	17,43	8,17	8,37	9,35	9,39	1:1:1	pulbere albastră violacee	126—132 (desc)
$Cu(Asp)_2$ (Glu)	12,99	12,77	8,59	8,46	—	—	1:2:1	cristale albastre	125—130 (desc)
$Cu(Glu)_2$	17,96	16,86	7,91	7,99	—	—	1:2	pulbere albastră	200—210 (desc)
Cu(Glu) (Met)	17,80	17,66	7,84	7,86	8,98	9,11	1:1:1	pulbere albastră violet	125—130 (desc)
$Cu(Met)_2$	17,65	17,22	7,77	7,84	17,81	17,92	1:2	pulbere albastră violet	200—220 (desc)
$Zn(Asp)_2$	19,95	20,53	8,55	8,46	—	—	1:2	cristale albe	130—135 (desc)
Zn(Asp) (Met)	18,96	18,74	8,12	8,53	9,30	9,35	1:1:1	pulbere albă	200—210 (desc)
Zn(Asp) (Glu)	19,13	19,48	8,20	8,55	—	—	1:1:1	cristale albe	100—110 (desc)
$Zn(Glu)_2$	18,38	18,80	7,87	7,91	—	—	1:2	pulbere albă	144—150 (desc)
Zn(Glu) (Met)	18,22	18,44	7,80	7,97	8,94	8,99	1:1:1	pulbere albă	140—146 (desc)
$Zn(Met)_2$	18,06	18,03	7,74	7,99	17,72	18,02	1:2	pulbere albă	200—210 (desc)

Sinteza şi analiza complecşilor

Complecşii simpli şi micşti ai Mn(II) şi Zn(II) au fost sintetizaţi pornind de la sulfaţii ionilor metalelor tranziţionale respective, iar cei ai Cu(II), de la acetatul de cupru, aduşi în soluţie apoasă şi trataţi cu o soluţie de NaOH 30% cînd au precipitat hidroxizii de tip $Me(OH)_2$. Precipitatele separate prin filtrare şi spălare cu apă distilată sînt tratate apoi cu soluţiile fierbinţi ale aminoacizilor stoichiometric calculate. La încălzire, rezultă soluţii brun închise care, prin fierbere, se decolorează în cazul Mn(II), soluţii albastre-violacee în cazul Cu(II) şi soluţii limpezi, incolore în cazul Zn(II). La rece, se depun cristale sau pulberi diferit colorate după natura ionului metalic (tabelul 1).

Analiza elementară cantitativă a confirmat raportul de combinare metal: aminoacid presupus. Ionii de Mn(II), Cu(II) şi Zn(II) au fost dozaţi gravimetric sub formă de oxizi [3] şi complexonometric prin titrare cu EDTA Na_2, în prezenţă de tampon amoniacal şi folosind ca indicator negru eriocrom T pentru Mn(II) şi Zn(II) şi murexid pentru Cu(II) [4]. Azotul a fost dozat prin microcombustie Pregl-Dumas, iar sulful gravimetric sub formă de $BaSO_4$ [4].

Rezultatele analizei cantitative elementare şi principalele caracteristici fizico-chimice ale complecşilor aminoacizilor cu Mn(II), Cu(II) şi Zn(II) sînt ilustrate în tabelul 1.

Studiul termogravimetric şi termodiferenţial

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a fost efectuată cu o balanţă Paulik-Paulik în creuzet de platină cu următorii parametri: M = 50 mg, S:TG = 50 mg, DTG = 1/10, DTA = 1/5, T = = 1 000°C, t = 50 min. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelul 2 a,b şi c, interpretarea derivatogramelor fiind făcută comparativ cu aminoacizii studiaţi. Calcularea datelor cinetice şi termodinamice pentru reacţiile de descompunere termică a fost făcută prin metoda Kissinger [5].

Complecşii Mn(II) cu aminoacizii se împart în trei grupe, după comportarea termică: *bis*(aspartato) şi (aspartato) (glutamato) Mn(II) prezintă 4 trepte de piroliză, fiind stabili pînă la 80°C, *bis*(glutamato) şi (glutamato) (metioninato) Mn(II) se descompun termic în 3 trepte, iar ultimii doi complecşi au o stabilitate termică apreciabilă pînă la 180—200°C, cînd se topesc şi se descompun rapid în 2 trepte, prima endotermă, a doua exotermă.

Complecşii simpli şi micşti ai Cu(II) cu aminoacizii sînt stabili pînă la 60—80°C, cînd are loc topirea însoţită de descompunerea termică în 3—5 trepte. *Bis*(metioninato) Cu(II) face excepţie, fiind stabil pînă la 240°C, descompunîndu-se cu degajare mare de căldură între 240—340°C.

Complecşii Zn(II) cu aminoacizii au o comportare termică asemănătoare complecşilor Cu(II). Complecşii metioninei prezintă, şi în acest caz, cea mai mare stabilitate termică. Intervalele de temperatură, variaţia masei şi produşii de piroliză sînt prezentate în tabelul 2 a,b şi c.

Toate reacţiile de disociere termică sînt de ordinul 1, avînd căldurile de reacţie standard sub 100 kcal/mol cu excepţia $[Mn(Asp)(Met)]^-$, $[Mn(GluH)_2]$, [Mn(GluH) (Met)] $[Zn(Asp)_2]^{2-}$, [Zn(GluH) (Met)] şi a complecşilor Cu(II), pentru care prezintă valori mai mari ale ΔH_{stand}.

Tabelul 2 a

COMPORTAREA TERMICĂ A COMPLECȘILOR Mn(II) CU AMINOACIZI

Complexul	ΔT, °C	Variația masei		Produșii de eliminare și reziduul	n	ΔH_{stand}, kcal/mol
		calculat, %	găsit, %			
$Mn(Asp)_2$	80–170	13,87	15	CO_2	0,82	23,47
	170–270	19,24	18	CO_2, NH_3	1,15	15,19
	270–370	13,87	12	CO_2	1,63	2,31
	370–660	38,90	40	CO_2, NH_3, 4C	0,70	50,88
		17,32	18	Mn		
Mn(Asp) (Met) $2H_2O$	180–350	83,56	85	$3CO_2$, $2NH_3$, $C_4H_{10}S$	1,00	50,97
		14,84	15	Mn	1,61	161,78
Mn(Asp) (Glu) $2H_2O$	60–150	15,72	15	$2NH_3$, H_2O	0,97	5,30
	150–210	8,44	8	H_2O	1,03	2,42
	210–400	26,56	26	$2CO_2$, H_2O	1,31	8,11
	400–680	38,65	36	$2CO_2$, 3C	1,19	40,87
		14,96	15	Mn		
$Mn(Glu)_2$ $4H_2O$	50–240	17,67	17	CO_2, NH_3	1,99	16,57
	240–420	38,23	38	$3CO_2$	1,60	9,32
	420–660	31,27	32	NH_3, C_6H_{12}	1,38	117,02
		13,16	13	Mn		
Mn(Glu) (Met)	50–240	15,51	16	CO_2, NH_3	0,93	43,19
	240–340	44,70	46	CO_2, $C_4H_{10}S$		
	340–560	29,28	28	CO_2, C_3H_7N	1,26	118,07
		15,77	10[a]	Mn		
$Mn(Met)_2$ $2H_2O$	200–300	84,36	85	$2(CO_2, C_4H_{10}S)$, N_2H_2	1,38	40,76
					1,60	88,55
		15,63	15	Mn		

a — reziduul corespunde formulei $Mn(Glu)_2(Met)$, cu Mn% 10,38 sau $Mn(Glu)(Met)_2$, cu Mn% 10,31 cu $2H_2O$

Tabelul 2 b

COMPORTAREA TERMICĂ A COMPLECȘILOR Mn(II) CU AMINOACIZI

Complexul	ΔT, °C	Variația masei		Produșii de eliminare și reziduul	n	ΔH_{stand}, kcal/mol.
		calculat, %	găsit, %			
$Cu(Asp)_3$	20–80	10,46	10	$2H_2O$		
	80–120	11,06	12	NH_3, CO_2		
	120–220	7,50	8	NH_3	1,54	3,51
	220–320	10,71	11	CO_2	1,05	31,90
	320–520	27,02	30	C_6H_{12}	1,31	232,68
		17,41	17	CuO		
Cu(Asp) (Met)	60–120	5,25	7	$2NH_3$		
	120–220	20,42	18	$C_4H_{10}S$		
	220–520	46,37	48	$3CO_2$, C_2H_3N	1,41	49,37
		23,19	26	CuO	0,95	10,97
$Cu(Asp)_2$ $(Glu)H_2O$	60–140	5,30	5	H_2O		
	140–200	10,02	10	$2NH_3$		
	200–280	21,81	22	$2CO_2$		
	280–380	30,67	29	$2CO_2$	1,12	80,18
	380–500	38,48	42	C_5H_{18}	1,41	419,28
		16,26	16	CuO		
$Cu(Glu)_2$	220–260	24,87	25	$2CO_2$		
	260–320	12,43	14	CO_2	1,09	30,12
	320–560	39,03	39	CO_2, $2NH_3$, 5C	0,76	144,48
		22,48	22	CuO		
Cu(Glu) (Met)	60–180	5,04	5	H_2O		
	180–280	39,24	37	$2(CO_2, NH_3)$		
	280–420	25,29	25	$C_4H_{10}S$	0,78	161,31
	420–560	13,91	15	C_3H_7N	1,19	—
		22,28	26	CuO		
$Cu(Met)_2$	240–340	76,11	75	$2(CO_2, C_4H_{10}S)$, NH_3	1,92	224,63
		22,09	25	CuO	1,21	321,10

Tabelul 2 c

COMPORTAREA TERMICĂ A COMPLECȘILOR (Zn(II) CU AMINOACIZI

Complexul	Δ T, °C	Variația masei		Produși de eliminare și reziduul	n	Δ H_{stand}, kcal/mol
		calculat, %	găsit, %			
$Zn(Asp)_2$	60—140	18,63	18	CO_2, NH_3	1,36	15,39
	140—240	7,20	7	NH_3	1,13	1,63
	240—340	11,42	10	CO_2	0,77	5,89
	340—480	20,76	20	CO_2, 2C	1,60	7,53
	480—640	18,09	20	CO_2, C	1,17	149,70
		24,84	25	ZnO		
Zn(Asp) (Met)	200—260	9,88	10	$2NH_3$		
	260—330	16,24	15	CO_2, C	1,78	16,54
	330—420	34,10	34	$C_4H_{10}S$, CH_5	1,05	51,01
	420—600	16,58	14	$2CO_2$	1,26	67,56
		23,60	25	ZnO		
Zn(Asp) (Glu)	60—100	22,84	19	$2NH_3$, CO_2	1,09	17,42
	100—320	18,40	21	CO_2, CH	1,21	23,23
	320—600	36,87	35	$2CO_2$, $3CH_2$	0,83	32,79
		23,81	25	ZnO		
$Zn(Glu)_2$	80—160	12,37	12,5	CO_2	0,89	2,70
	160—220	9,58	8,5	$2NH_3$	1,26	6,19
	220—350	12,38	16	CO_2		
	350—420	12,38	10	CO_2		
	420—580	29,24	29	CO_2, 5C	0,98	89,98
		22,88	24	ZnO		
Zn(Glu) (Met)	80—160	12,26	11	CO_2	1,17	21,52
	160—260	5,75	6	NH_3		
	260—380	12,26	14	CO_2	0,93	—
	380—470	16,44	15	CO_2, NH		
	470—600	25,14	22	$C_4H_{10}S$	0,71	118,02
		22,68	24	ZnO		
$Zn(Met)_2$	260—340	49,84	50	$2C_4H_{10}S$	1,12	17,73
	340—420	9,42	8	$2NH_3$	0,72	30,03
	420—620	16,74	17	$2CO_2$	1,42	55,72
		22,48	25	ZnO		

Studiul spectral

Studiul spectral în UV și vizibil a fost efectuat cu un aparat Specord UV-Vis în soluții apoase cu concentrația cuprinsă între 10^{-2}—10^{-4}M. Rezultatele obținute se află în tabelul 3a și b.

Tabelul 3 a

SPECTRELE ELECTRONICE ALE Mn(II) CU AMINOACIZI

Complexul	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	λ, nm	ε_{max}
$Mn(Asp)_2$	37 700	265	3,3—14,0
Mn(Asp) (Met)	32 250	310	1,8—8,5
Mn(Asp) (Glu)	33 300	300	5,3—9,5
$Mn(Glu)_2$	33 300	300	15,4
Mn(Glu) (Met)	32 800	305	28,6—90,3
$Mn(Met)_2$	33 300	300	67,3

Singura absorbție care a putut fi pusă în evidență în spectrele complecșilor Mn(II) cu aminoacizii a fost banda relativ puțin intensă de la 300—310 nm atribuită tranziției *d—d* interzise $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ deplasată hipsocrom cu excepția (aspartato) (metioninato) Mn(II). O altă posibilitate ar fi ca banda de absorbție de la 300—310 nm să nu se datoreze unei singure tranziții ci combinării liniare a tranzițiilor $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P) și $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (F) (6)·*bis*(Aspartato) Mn(II) prezintă singura bandă de absorbție la 265 nm ($\varepsilon_{max} \in$ $\in$ 3,3—14) fiind probabil o combinare a tranzițiilor $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (F) și $^4T_{2g}$ (F).

Spectrele soluțiilor acide ale complecșilor Cu(II) cu aminoacizii sînt asemănătoare, fiind caracterizate de 3 benzi de absorbție, una în vizibil la 800 nm atribuită tranziției $^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ și două în UV la 260 și 208 nm. Valorile mari ale ε_{max} indică faptul că este vorba de un transfer de sarcină a electronilor ligandului pe orbitalul liber al ionului Cu(II) cu configurația electronică d^9. Un caz aparte îl constituie (glutamato) (metioninato) Cu (II), la care banda din regiunea vizibilă a spectrului apare la 650 nm ($\varepsilon_{max} \sim 178$), fiind atribuită tranziției $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g^{(3)}$ [7].

Complecșii Zn(II) cu aminoacizii au spectre electronice necaracteristice, deoarece absorb lumina în mod continuu, datorită configurației electronice d^{10}.

Tabelul 3 b

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPLECȘILOR Cu(II) CU AMINOACIZI

Complexul	Soluțiile apoase			HCl sol. 2,5%		
	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	λ, nm	ε_{max}	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	λ, nm	ε_{max}
$Cu(Asp)_3$	45 450	220	966,0	480 000	208	16 519,8
				38 450	260	963,6
	13 300	750	23,2	12 500	800	158,3
Cu(Asp)(Met)	45 450	220	5 914,0	48 000	208	31 279,3
				38 450	260	1 251,1
	13 500	740	56,1	12 500	800	156,4
Cu(Asp)(Glu)	45 450	220	4 011,5	48 000	208	20 188,4
				38 450	260	1 076,7
	13 150	760	50,1	12 500	800	174,9
$Cu(Glu)_2$	45 450	220	3 209,0	48 000	208	16 870,7
				38 450	260	952,4
	13 150	760	46,7	12 500	800	176,9
Cu(Glu)(Met)	43 850	210	13 221,4	48 000	208	29 681,9
				38 450	260	1 236,7
	15 400	650	178,0	12 500	800	176,7
$Cu(Met)_2$	48 100	208	2 059,2	48 000*	208	47 291,5
	43 500	230	1 967,5	38 450	260	1 503,7
				12 500	800	182,6

* HCl sol. 5%

Tabelul 4

FRECVENȚELE ÎN IR CARACTERISTICE ALE COMPLECȘILOR Mn(II), Cu(II) și Zn(II)

	A_2	AM	AG	G_2	GM	M_2	Atribuire
Mn(II)		430m		430s	430m	430m	ν (Mn—N)
	460s	480s			480s	480s	
		670m			680s	680s	ν (C—S)
	1 410i	1 400i	1 400i	1 420i	1 400i	1 400i	$\nu_s COO^-$
	1 480m	1 500m	1 500u	1 510i	1 500i	1 500i	$\delta_s NH$
		1 570i			1 570i	1 570i	$\delta_{as} NH$
	1 600i	1 600u	1 600i	1 640i	1 600u	1 600u	$\gamma_{as} COO^-$
	1 690u	1 650u		1 660u	1 650u	1 650u	γ COOH liber
	2 800	2 600	2 700	2 800	2 500	2 500	banda clopot
	|	|	|	|	|	|	caracteristică
							complecșilor
	3 600	3 200	3 600	3 200	3 200	3 200	aminoacizilor
Cu(II)	430u	450s			450s		ν (Cu—N)
	480s	490s		480	480s		
		680			670	720	ν (C—S)
	1 400i	1 390i	1 380i	1 400m	1 400i	1 390m	$\nu_s COO^-$
		1 400i	1 400i	1 450s	1 410u	1 450s	
	1 500u						$\delta_s NH$
	1 580i	1 600i	1 570i	1 570i	1 560u	1 560u	$\delta_{as} NH$
	1 630i	1 610i	1 620i	1 620i	1 600i	1 605i	$\nu_{as} COO^-$
			1 700u	1 690i			ν COOH liber
	2 800	2 800	2 800	2 600	2 800	2 900	banda clopot
	|	|	|	|	|	|	caracteristică
							complecșilor
	3 600	3 600	3 600	3 400	3 500	3 600	aminoacizilor
Zn(II)				450s	450u	430u	γ (Zn—N)
				500u	480s		
		680			650s		γ (C—S)
	1 400i	1 410i	1 400i	1 410i	1 400i	1 410i	$\gamma_s COO^-$
	1 480m	1 440u	1 480s	1 500i	1 450u	1 440u	$\delta_s NH$
		1 560u			1 550i	1 550u	$\delta_{as} NH$
	1 600i	1 600i	1 600i	1 630i	1 600i	1 600i	$\gamma_{as} COO^-$
			1 700u				γ COOH liber
	2 800	2 800	2 800	2 800	2 850	2 800	banda clopot
	|	|	|	|	|	|	caracteristică
							complecșilor
	3 600	3 400	3 600	3 600	3 600	3 500	aminoacizilor

Studiul spectral în IR a fost efectuat în stare solidă în pastile de KBr cu un aparat Specord 75 IR între 3 600—400 cm^{-1}. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 4.

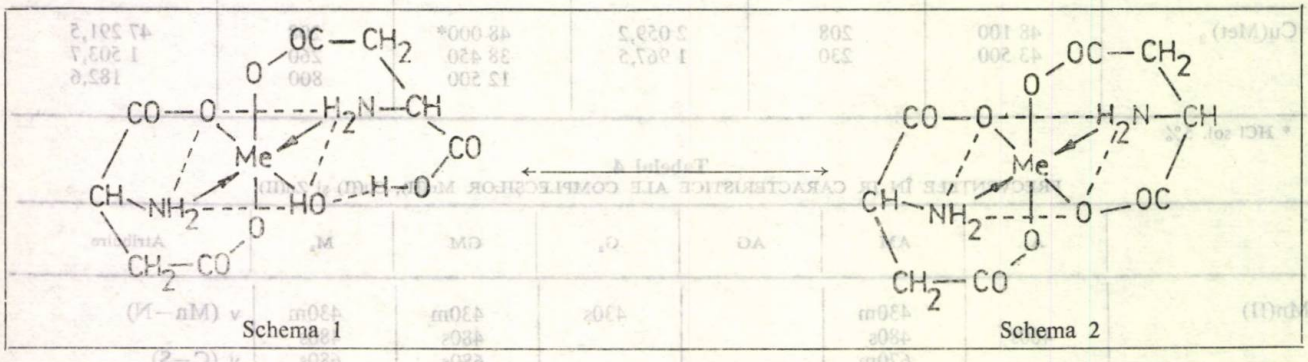
În regiunea 3 600—2500 cm^{-1}, complecșii Mn(II), Cu(II) și Zn(II) prezintă o bandă lată sub formă de clopot, caracteristică complecșilor aminoacizilor cu ioni ai metalelor tranziționale [8].

Vibrațiile de valență a grupei COO^- sînt puțin afectate de coordinare în cazul complecșilor Mn(II) și Zn(II), cînd apar sub forma unor picuri intense la 1 600 cm^{-1} (ν_{as}) și 1 400 cm^{-1} (ν_s). Ușoare deplasări hipsocrome se întîlnesc la *bis*(aspartato) Mn(II), *bis*(glutamato) Mn(II) și Zn(II). În cazul complecșilor Cu(II), vibrația de valență simetrică este deplasată batocrom, iar cea asimetrică hipsocrom [9]. Vibrația de valență caracteristică grupei COOH libere apare sub forma unui pic ascuțit, intens la 1 700—1690 cm^{-1} în spectrele în IR ale complecșilor simpli și micști ai acidului glutamic cu Cu(II) și Zn(II) și în spectrul *bis*(aspartato) Mn(II).

gravimetric, cît și lipsa absorbției în IR caracteristice a grupei COOH liber de la 1 700 cm^{-1} îndreptățesc să se presupună că acidul aspartic este tridentat în acești complecși de simetrie octaedrică (schemele 1 și 2). În cazul *tris*(aspartato) Cu(II) este preferată conformația *cis*, iar prezența absorbției de la 1 690 cm^{-1} în spectrul *bis*(aspartato) Mn(II) poate fi explicată după U e h a r a [10], considerînd acidul aspartic bidentat prin grupa NH_2 și αCOOH, în timp ce βCOOH interacționează cu un ion OH^-, care ocupă unul din punctele coordinative.

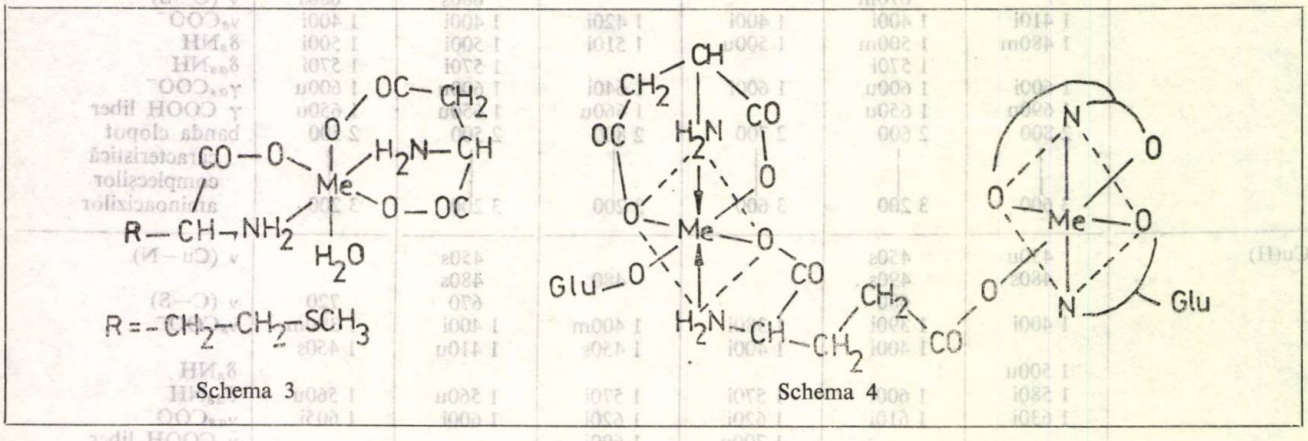
(Aspartato) (metioninato) complecșii prezintă structuri asemănătoare (schema 3) cu un punct coordinativ ocupat de apă. Zn(II) preferă configurația tetraedrică, dar poate să fie și hexacoordinat sau pentacoordinat, cu configurația de piramidă pătrată [11—13].

Corelînd datele termice și spectrale s-a atribuit *trans*-(aspartato) (glutamato) complecșilor Mn(II), Cu(II) și Zn(II) structurile probabile din schemele 3, 4 și 5.



Schema 1

Schema 2



Schema 3

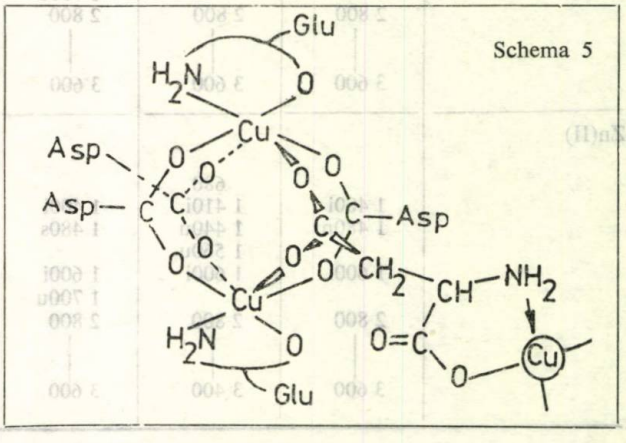
Schema 4

Vibrațiile de deformare a grupei amino de la 1 500 cm^{-1} și 1 590 cm^{-1} sînt puternic deplasate în cazul tuturor complecșilor, fiind cel mai sensibil indicator al coordinării.

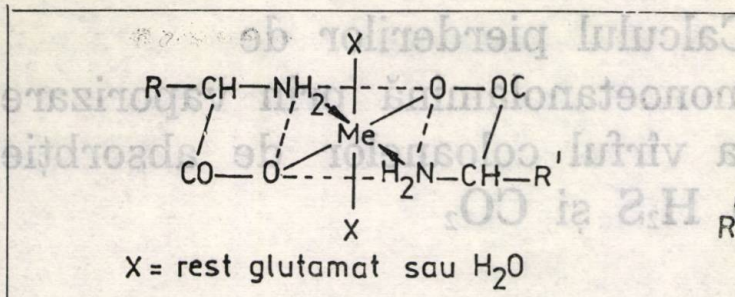
Apariția unei singure benzi în regiunea 500—400 cm^{-1}, sau a două benzi de intensitate scăzută în această regiune, oferă indicii asupra conformației *trans*, respectiv, *cis* a izomerului obținut.

Considerații asupra structurii complecșilor

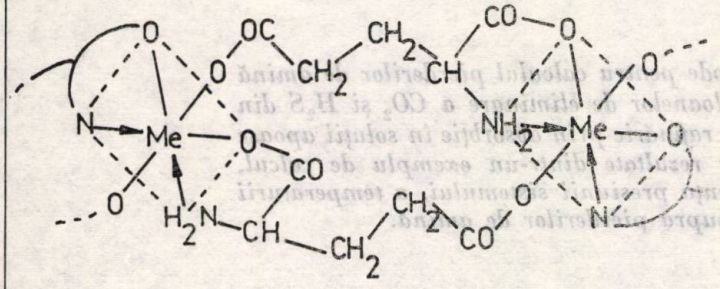
Raportul de combinare ion metalic: aminoacid, 1:2 în cazul *bis*(aspartato) Mn(II) și Zn(II) și 1:3 în cazul *tris*(aspartato) Cu(II), confirmate prin studiul termo-



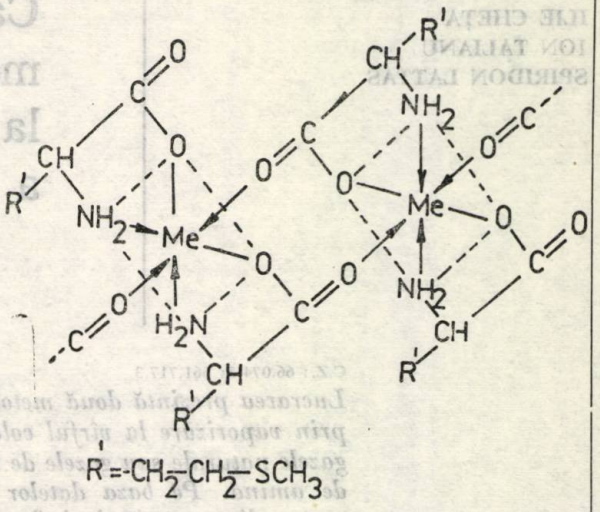
Schema 5



Schema 6



Schema 7



Schema 8

Spre deosebire de (aspartato) (glutamato) complecşi, (glutamato) (metioninato) complecşii preferă conformaţia *cis* şi prezintă două benzi de absorbţie în regiunea 500—400 cm^{-1} (schemele 2 şi 6).

Complecşii acidului glutamic au probabil structuri polimere (schema 7), în care coordinează prin atomii N(amino) şi O(α-carboxil) un ion metalic, iar prin atomul O(γ-carboxil) alt ion metalic învecinat, avînd conformaţia *trans* pentru Mn(II) şi *cis* pentru Cu(II) şi Zn(II).

bis(Metioninato) Mn(II) preferă conformaţia *cis* (schema 8), iar cei ai Cu(II) şi Zn(II), conformaţia *trans*, avînd structura probabilă din schema 6.

Bibliografie

1. GRECU, I., NEAMŢU, M. şi ENESCU, L. ,,Implicaţii biologice şi medicale ale chimiei anorganice", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1982.
2. GRECU, I., SĂNDULESCU, R. V. şi NEAMŢU, M. Ann. Quim. 79, B, 1983, p. 18
3. MACAROVICI, C. G. ,,Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 137.
4. LITEANU, C. ,,Chimie analitică cantitativă. Volumetria", (ed. a 5-a), Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 351 şi 617.
5. KISSINGER, H. Analyt. Chem., 29, 1957, p. 1702.
6. LEWIS, J. şi WILKINS, R. G. ,,Modern Coordination Chemistry — Principles and Methods", Interscience Publ. Inc., New York, 1960, p. 287.
7. HAWKINS, C. J. şi WONG, C. L., Aust. J. Chem., 23, 1970, p. 2237.
8. AVRAM, M. şi MATEESCU G. ,,Spectroscopia în infraroşu — aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p. 538.
9. BELLAMY, L. J. ,,Infrared Spectra of Complex Molecules,", Methuen Co., Londra, 1959.
10. UEHARA, A., KYUNO, E. şi TSUCHIYA, R., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, nr. 10, 1968, p. 2385.
11. VAN DER HELM, D. şi FRANKS, W. A., Acta Cryst., 25, B, 1969, p. 451.
12. VAN DER HELM, D. şi HASSAIN, M. B., Acta Cryst., 25, B, 1969, p. 457.
13. VAN DER HELM, D., NICHOLAS, A. F. şi FISHER, C. G., Acta Cryst., 26, B, 1970, p. 1172.

Intrat în redacţie

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA SULFULUI TEHNIC DIN MINEREURI SĂRACE DE SULF

Brevet R.S.R. nr. 86975

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a sulfului tehnic din concentrate de sulf cu conţinuturi de 40—70% sulf elementar (rezultate la flotarea minereurilor sărace de sulf), procedeul pretîndu-se aplicării tuturor minereurilor de sulf.

Conform invenţiei, după efectuarea flotaţiei primare a minereului sărac de sulf, suspensia apoasă de concentrat de sulf rezultată, la o diluţie solid: lichid de 1 : 1,5—1 : 4, avînd un conţinut în concentrat de 50—60% sulf elementar, se supune procesului de autoclavizare prin încălzire cu abur viu, la temperaturi de 125—145°C. Se adaugă agenţi de suprafaţă specifici pentru dezasocierea avansată a sulfului, cu sau fără agitare mecanică în timpul încălzirii. Urmează omogenizarea 15—30 min la 125—145°C cu agitare mecanică, după care şarja formată din sulf topit, apă şi steril este lăsată să se decanteze 5—20 min, iar topitura de sulf depusă la fundul autoclavei se trimite la un filtru cu presiune şi încălzire. Rezultă sulf tehnic cu minimum 99% sulf elementar. Suspensia apoasă de sulf steril din autoclavă, cu conţinut mic de sulf este evacuată la canal după o prealabilă detentă, de la care rezultă abur ce poate fi folosit ca agent termic. Într-o a doua variantă de lucru, filtrarea întregii şarje autoclavizate se face cu adaos de emulgatori pentru dispersarea sulfului în toată masa apoasă, pe filtre cu presiune şi încălzire. Rezultă sulf tehnic cu minimum 99% sulf şi reziduuri cu 4—8 % sulf. Se evită astfel pierderea de sulf în turte.

Dosar nr. 110954
Data înregistrării: 16.05.1983
Data publicării: 30.05.1985

Int. Cl.[3]: COC01 B17/05//
C01 B17/06//
C01 B17/12//
C01 B17/14

Titular: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti

COSTICĂ STRĂTULĂ
ILIE CHEȚA
ION TALIANU
SPIRIDON LATTAS

Calculul pierderilor de monoetanolamină prin vaporizare la vîrful coloanelor de absorbție a H_2S și CO_2

C.Z.: 66.074.5: 661.717.3

Lucrarea prezintă două metode pentru calculul pierderilor de amină prin vaporizare la vîrful coloanelor de eliminare a CO_2 și H_2S din gazele naturale sau gazele de rafinărie prin absorbție în soluții apoase de amină. Pe baza datelor rezultate dintr-un exemplu de calcul, s-a analizat cantitativ influența presiunii sistemului, a temperaturii și a concentrației soluției asupra pierderilor de amină.

This work presents two methods for the calculation of the amine losses by vaporization at the top of the columns of CO_2 and H_2S elimination from natural gas of refining gas by absorption in amine aqueous solutions. Starting from the data obtained from a calculation example we studied the influence of the pressure of the system, of the temperature and of the concentration of the solution on the amine losses.

В работе представлено два метода расчета потерь амина испарением на верху колонн удаления CO_2 и H_2S из природного газа или газов нефтепереработки абсорбцией в водных растворах амина. На основе данных, вытекающих из одного примерного расгета было количественно анализировано влияние давления в системе, температуры и концентрации раствора на потери амина.

În instalațiile de eliminare a CO_2 și H_2S din gaze naturale, gaze de rafinărie sau din gaze de sinteză, prin absorbție în soluție apoasă de monoetanolamină (MEA), dietanolamină (DEA), trietanolamină (TEA) sau metildietanolamină (MDEA), pierderile de amină pot avea loc prin antrenare mecanică, prin vaporizare datorită gazului purificat care acționează ca un gaz inert sau prin degradări termice și oxidative [1, 4].

În această lucrare, se vor analiza și calcula pierderile de amină prin vaporizare.

Pierderile de amină prin vaporizare au loc la vîrful coloanei de absorbție. Cu toate că la temperatura de lucru de la vîrful coloanei de absorbție presiunile de vapori ale aminelor sînt foarte mici (fig. 1), pierderile pot fi importante datorită debitului mare de gaz purificat care acționează ca un gaz inert. În afară de faptul că aceste pierderi măresc consumul de chimicale, ele pot crea probleme mari în cazul în care gazul purificat este folosit într-un proces catalitic, deoarece otrăvesc catalizatorul.

Conf. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, ing. ILIE CHEȚA, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Tehnologia Petrolului și Gazelor. Ing. ION TALIANU, ing. SPIRIDON LATTAS, Combinatul Petrochimic — Teleajen.

În cazul în care ca absorbant se folosește amină pură, calculul pierderilor de amină de la vîrful coloanei se poate face cu relația antrenării cu gaz inert a sistemului monocomponent [2, 3, 5, 6].

$$O_E = \frac{S}{(P/P_E) - 1} \quad (1)$$

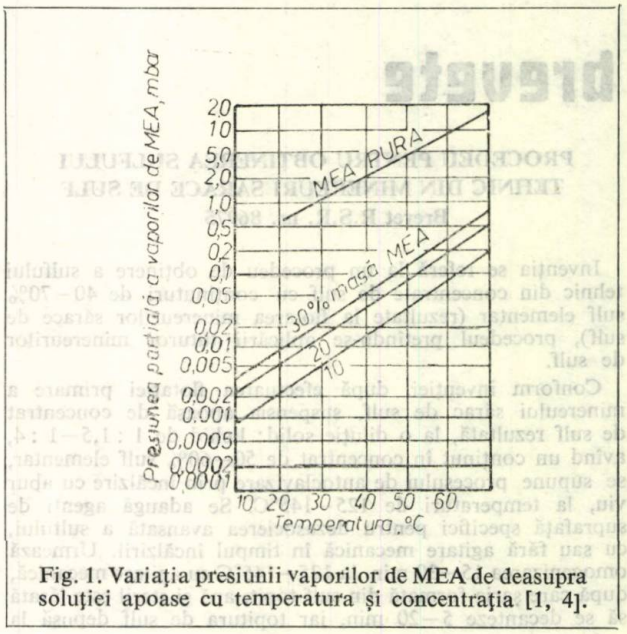


Fig. 1. Variația presiunii vaporilor de MEA de deasupra soluției apoase cu temperatura și concentrația [1, 4].

unde:

O_E reprezintă debitul molar al pierderilor de etanolamină pură în kmol/h;
S — debitul molar de gaz purificat (gaz inert), kmol/h;
P — presiunea de lucru din coloana de absorbție, bar;
P_E — presiunea de vapori a etanolaminei la temperatura de la vîrful coloanei, bar.

Se observă că pierderile sînt cu atît mai mici cu cît amina are presiunea de vapori mai mică. Din acest punct de vedere, folosirea aminelor superioare (DEA, TEA, MDEA) ar constitui un mijloc de reducere a pierderilor de amină prin vaporizare. Dezavantajul constă în faptul că aminele superioare au capacitate de absorbție mai mică.

În practica industrială, nu se folosesc amine pure ca absorbant, ci soluții apoase de diferite concentrații. În acest caz, absorbantul este un amestec binar apă-etanolamină. Din acest motiv, și ținînd seama de relația (1), pierderile de amină prin vaporizare la vîrful coloanei de absorbție depind de:

1) natura etanolaminei;
2) presiunea de operare a coloanei;
3) temperatura de la vîrful coloanei;
4) concentrația etanolaminei în soluția apoasă;
5) debitul de gaz purificat.

Pierderea specifică de etanolamină exprimată în kmol amină/kmol gaz purtător (O_E/S) depinde de primii patru factori.

Pentru amestecul binar apă — etanolamină, un calcul rapid dar mai puțin exact al pierderilor de amină se poate face cu relația (1), cu observația că în locul presiunii de vapori P_E a aminei pure se introduce presiunea de vapori parțială a aminei din soluția apoasă (fig. 1).

Calculul pierderilor prin vaporizare în prezență de gaz inert a unui amestec binar neideal se poate face riguros prin relația stabilită de R o b u [2, 3, 5] dacă se dispune de date riguroase de echilibru lichid — vapori. Prima relație are forma:

$$\ln \frac{L_{01}}{L_{f1}} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{p_1}{x[p_1 - x(p_1 + p_2)]}\, dx. \qquad (2)$$

unde:

L_{01} reprezintă debitul molar din componentul mai volatil (apa) în starea inițială, cînd debitul molar de gaz inert (gaz purificat) $S = 0$;
L_{f1} — debitul molar din componentul mai volatil în starea finală, după trecerea a S kmoli de gaz inert (gaz purificat);
x_0 — fracția molară a apei în soluție, în starea inițială;
x_f — fracția molară a apei în soluție, în starea finală;
p_1 — presiunea parțială a apei în faza lichidă;
p_2 — presiunea parțială a etanolaminei în faza lichidă;
x — fracția molară curentă a apei în faza lichidă, care variază continuu între x_0 și x_f.

Cea de-a doua relație este asemănătoare cu prima și se referă la componentul mai puțin volatil (etanolamina):

$$\ln \frac{L_{02}}{L_{f2}} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{p_2}{(1 - x)[p_1 - x(p_1 + p_2)]}\, dx. \qquad (3)$$

A treia relație definește debitul de gaz inert S:

$$S = \int_{x_f}^{x_0} \frac{[P - (p_1 + p_2)]\, L_1}{x[p_1 - x(p_1 + p_2)]}\, dx \qquad (4)$$

unde P reprezintă presiunea sistemului, iar L_1 debitul curent din componentul 1 în faza lichidă, cînd concentrația acestuia variază de la x_0 la x_f (de exemplu, pentru $x = x_0$, $L_1 = L_{01}$, iar pentru $x = x_f$, $L_1 = L_{f1}$). Modul de folosire a acestor relații este prezentat în exemplul următor, unde sînt calculate pierderile de monoetanolamină la presiunea de 7 bar și temperatura de 30°C, în cazul unei soluții apoase de 10% MEA. Prin aceeași metodă, s-au calculat pierderile de MEA în mai multe variante de lucru, în funcție de temperatura și presiunea sistemului și concentrația monoetanolaminei în soluție apoasă, pentru presiuni de 1, 3 și 7 bar, temperaturi de 30, 50 și 75°C și concentrații de MEA de 10, 25 și 50% masă.

Exemplu. Se calculează pierderile de monoetanolamină prin vaporizare la vîrful unei coloane de purificare a unui gaz natural (eliminare de CO_2 și H_2S), cunoscînd următoarele date:

— presiunea absolută de lucru din coloană, 7 bar;
— temperatura de la vîrful coloanei, 30°C;
— debitul de gaz purificat $S = 5\,952$ kmol/h (3 200 000 Nm³/zi);
— debitul de absorbant sărac (soluție de monoetanolamină), $L_0 = 102$ t/h;
— concentrația de MEA, 10% masă sau 0,03175 fracție molară MEA, respectiv, 0,96825 fracție molară apă.

Rezolvare:

A. Calculul pierderilor de MEA prin relația (1). Din figura 1 se citește presiunea parțială de vapori a MEA la temperatura de 30°C și concentrația 10% masă:

$$P_{MEA} = 0{,}52 \cdot 10^{-5} \text{ bar.}$$

Din relația (1), considerînd comportarea ideală a fazei gazoase la presiunea de 7 bar, rezultă:

$$O_E = \frac{5\,952}{(7/0{,}52 \cdot 10^{-5}) - 1} = 0{,}442 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/h.}$$

B. Calculul pierderilor de MEA prin relațiile (2) — (4).

Pentru calculul pierderilor de amină cu ajutorul relațiilor (2)—(4) sînt necesare datele de echilibru lichid — vapori ale sistemului binar apă — amină, la temperatura și presiunea de lucru a absorberului.

Considerînd o comportare ideală a fazei vapori, presiunile parțiale p_1 și p_2 ale apei și ale aminei se calculează cu următoarele relații:

$$p_1 = P_{H_2O} \cdot x \cdot \gamma_1 \tag{5}$$

$$p_2 = P_{MEA}(1 - x) \cdot \gamma_2 \tag{6}$$

unde γ_1 și γ_2 reprezintă coeficientul de activitate al apei, respectiv, al aminei.

Pentru calculul coeficienților de activitate la temperatură constantă, se pot utiliza relațiile van Laar:

$$\ln\gamma_1\Big|_{T=ct} = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{x}{1-x}\right)^2}; \tag{7}$$

$$\ln\gamma_2\Big|_{T=ct} = \frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A}\frac{1-x}{x}\right)^2}, \tag{8}$$

unde A și B reprezintă constantele van Laar, care se determină din date de echilibru lichid-vapori ale componentului binar respectiv.

În acest exemplu de calcul, constantele van Laar s-au stabilit pe baza datelor de presiuni de vapori parțiale ale MEA de deasupra soluției apoase prezentate în figura 1 [1, 4].

Tot pe baza acestor date, s-a determinat următoarea relație de calcul pentru presiunea de vapori a MEA în stare pură:

$$\ln P_{MEA} = 14{,}1998 - \frac{5486{,}15}{t + 230}. \tag{9}$$

Pentru calculul constantelor A și B din ecuațiile (7) și (8), s-a procedat astfel: din figura 1 s-au calculat coeficienții de activitate ai MEA corespunzători temperaturii de 50°C și concentrațiilor de 10% ($x = 0{,}96825$) și 30% masă MEA ($x = 0{,}88773$).

Pentru concentrația de 10% masă MEA ($x = 0{,}96825$), din ecuația (5).

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{P^{50}_{MEA}(1 - x)} = \frac{0{,}032}{4{,}5x(1 - 0{,}96825)} = 0{,}224.$$

Pentru concentrația de 30% masă MEA ($x = 0{,}88773$), din ecuația (5).

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{P^{50}_{MEA}(1 - x)} = \frac{0{,}13}{4{,}5x(1 - 0{,}88773)} = 0{,}2573.$$

Constantele van Laar A și B s-au determinat prin rezolvarea sistemului de ecuații (7) și (8) obținut cu valorile coeficienților de activitate γ_2 pentru cele două concentrații. A rezultat: $B/A = 0{,}532$; $B = -1{,}54876$ și $A = -2{,}9112$.

Pentru exprimarea dependenței coeficientului de activitate γ_2 cu temperatura, se propune o funcție de forma:

$$\ln\gamma_2\Big|_{x=ct} = a + \frac{b}{t + 273{,}16}. \tag{10}$$

Constantele a și b din relația (10) se determină din coeficienții de activitate ai MEA dintr-o soluție de 10% masă MEA ($x = 0{,}96825$) corespunzători temperaturilor de 30°C și 50°C:

$$\gamma_2 = \frac{p_2^{30\,°C}}{P^{30\,°C}_{MEA}(1 - x)} = \frac{0{,}005}{1{,}05x(1 - 0{,}96825)} = 0{,}14998;$$

$$\gamma_2 = \frac{p_2^{50\,°C}}{P^{50\,°C}_{MEA}(1 - x)} = \frac{0{,}032}{4{,}5x(1 - 0{,}96825)} = 0{,}224.$$

Prin rezolvarea celor două ecuații obținute din relația (10), rezultă:

$$b = 1962,\ 27;$$
$$a = 6{,}075.$$

Relația de calcul al coeficientului de activitate γ_2 în funcție de compoziție și temperatură se stabilește pe baza relațiilor (8) și (10), ținînd cont de faptul că funcția coeficientului de activitate este o diferențială totală exactă.

Diferențiala coeficientului de activitate logaritmat este exprimată de ecuația (11):

$$d\ln\gamma = \frac{\partial\ln\gamma}{\partial x}\Big|_T dx + \frac{\partial\ln\gamma}{\partial T}\Big|_x dT, \tag{11}$$

iar funcția coeficientului de activitate se obține prin integrare:

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^0 + \int_{x_0}^{x} \frac{\partial\ln\gamma}{\partial x}\Big|_{T_0} dx + \int_{T_0}^{T} \frac{\partial\ln\gamma}{\partial T}\Big|_{x_0} dT. \tag{12}$$

Coeficientul de activitate γ_2^0 corespunde unei soluții apoase de MEA de concentrație arbitrară x_0 la o temperatură de asemenea arbitrară T_0.

Prin rezolvarea ecuației (12) și ținînd cont de relațiile (8) și (10), precum și de valorile concrete ale constantelor A, B, a și b, rezultă următoarea relație de calcul al coeficientului de activitate a MEA în soluție apoasă:

$$\ln\gamma_2 = -0{,}92 - \frac{7{,}07196}{(1 + 0{,}8797x)^2} + \frac{14{,}14392}{1 + 0{,}8797x} - \frac{1962{,}27}{t + 273{,}16}. \tag{13}$$

Relația (13) este stabilită și verificată pe domeniul limitat de concentrații pînă la maxim 50% masă MEA și temperaturi cuprinse între 30 și 70°C.

Coeficientul de activitate al apei γ_1 se calculează cu ajutorul ecuației Gibbs-Duhem:

$$x d\ln\gamma_1 + (1 - x) d\ln\gamma_2 = 0 \tag{14}$$

Ecuația (14) este valabilă la temperatură și presiune constante.

Deoarece în acest exemplu de calcul, ca de altfel și în practică, concentrația apei în fracție molară este mai mare de 0,9, se poate neglija efectul temperaturii asupra coeficientului de activitate al apei. De asemenea, se neglijează influența presiunii asupra coeficienților de activitate.

În aceste condiții, diferențiala coeficientului de activitate logaritmat al apei s-a explicitat din ecuația (14):

$$d\ln\gamma_1 = -\frac{1 - x}{x} d\ln\gamma_2 (T \text{ și } P \text{ arbitrare}). \tag{15}$$

Prin integrarea analitică a ecuației (14) și ținînd cont de valorile concrete ale constantelor A și B, a rezultat următoarea relație de calcul al coeficientului de activitate a apei din soluția cu MEA:

$$\ln\gamma_1 = -3{,}7619 - \frac{13{,}2917}{(1+0{,}8797x)^2} + \frac{14{,}1424}{1+0{,}8797x}.$$

Deoarece limita inferioară a integralelor din relațiile (2)—(4) nu este cunoscută în condițiile acestui exemplu, se consideră un interval de integrare acoperitor, astfel încît limita inferioară x_f a integralelor se stabilește prin interpolare grafică, avînd în vedere că debitul de gaz inert S este dat.

Pentru rezolvarea integralelor (2)—(4), se aplică metoda Simpson, pasul de integrare luîndu-se egal cu 0,00025 fracții molare.

În cazul de față, intervalul de integrare se consideră limitat de $x_0 = 0{,}96825$ și $x = 0{,}96625$. Valorile coeficienților de activitate γ_1 și γ_2, ale presiunilor parțiale p_1 și p_2 și ale funcțiilor f_1, f_2 și f_3 de sub semnul integralelor, corespunzătoare nodurilor din intervalul de integrare considerat sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

VALORILE FUNCȚIILOR $f_1(x)$ ȘI $f_2(x)$ DIN RELAȚIILE (2) ȘI (3)

x	γ_1	γ_2	$t = 30$ °C; $P_{H_2O} = P_1 = 0{,}4221\times10^{-1}$ bar; $P_{MEA} = P_2 = 0{,}1007\times10^{-2}$ bar		$(p_1+p_2)\times10^5$	$f_1(x) = \frac{p_1}{x[p_1-x(p_1+p_2)]}$	$f_2(x) = \frac{p_2}{(1-x)[p_1-x(p_1+p_2)]}$
			$p_1 = P_1x\gamma_1$	$p_2 = P_2(1-x)\gamma_2$			
0,96825	0,99915	0,16251	$0{,}40846\times10^{-1}$	$0{,}51953\times10^{-5}$	4085,119	32,6591	0,12669
0,96800	0,99914	0,16257	$0{,}40835\times10^{-1}$	$0{,}52384\times10^{-5}$	4084,024	32,4123	0,12579
0,96775	0,99912	0,16264	$0{,}40824\times10^{-1}$	$0{,}52815\times10^{+5}$	4082,928	32,1695	0,12490
0,96750	0,99911	0,16271	$0{,}40813\times10^{-1}$	$0{,}53247\times10^{-5}$	4081,832	31,9301	0,12402
0,96725	0,99909	0,16278	$0{,}40802\times10^{-1}$	$0{,}53679\times10^{-5}$	4080,736	31,6947	0,12316
0,96700	0,99908	0,16285	$0{,}40791\times10^{-1}$	$0{,}54111\times10^{-5}$	4079,641	31,4627	0,12231
0,96675	0,99907	0,16291	$0{,}40780\times10^{-1}$	$0{,}54543\times10^{-5}$	4078,545	31,2343	0,12148
0,96650	0,99905	0,16298	$0{,}40769\times10^{-1}$	$0{,}54977\times10^{-5}$	4077,450	31,0092	0,12066
0,96625	0,99904	0,16305	$0{,}40758\times10^{-1}$	$0{,}55410\times10^{-5}$	4076,354	30,7875	0,11984

Tabelul 2

VALORILE FUNCȚIEI $f_3(x)$ DIN RELAȚIA (4)

x	p_1	p_2	$(p_1+p_2)\times10^5$	$L_1 = Lf_1$	$f_3(x) = \frac{[P-(p_1+p_2)]L_1}{x[p_1-x(p_1+p_2)]}$
0,96825	$0{,}40846\times10^{-1}$	$0{,}51953\times10^{-5}$	4085,119	5099,99	$0{,}283775\times10^8$
0,96800	$0{,}40835\times10^{-1}$	$0{,}52384\times10^{-5}$	4084,024	5058,68	$0{,}279426\times10^8$
0,96775	$0{,}40824\times10^{-1}$	$0{,}52815\times10^{-5}$	4082,928	5018,01	$0{,}275178\times10^8$
0,96750	$0{,}40813\times10^{-1}$	$0{,}53247\times10^{-5}$	4081,832	4991,27	$0{,}271750\times10^8$
0,96725	$0{,}40802\times10^{-1}$	$0{,}53679\times10^{-5}$	4080,736	4938,53	$0{,}266968\times10^8$
0,96700	$0{,}40791\times10^{-1}$	$0{,}54111\times10^{-5}$	4079,641	4912,60	$0{,}263697\times10^8$
0,96675	$0{,}40780\times10^{-1}$	$0{,}54543\times10^{-5}$	4078,545	4861,44	$0{,}259126\times10^8$
0,96650	$0{,}40769\times10^{-1}$	$0{,}54977\times10^{-5}$	4077,450	4836,29	$0{,}255999\times10^8$
0,96625	$0{,}40758\times10^{-1}$	$0{,}55410\times10^{-5}$	4076,354	4786,65	$0{,}251628\times10^8$

Se calculează masa moleculară medie a soluției de MEA, debitele molare inițiale din cei doi componenți și debitul total:

$$M = M_{H_2O} \cdot x_0 + M_{MEA}(1 - x_0) =$$

$$= 18 \cdot 096825 + 61 \cdot (1 - 0{,}96825) = 19{,}365 \text{ kg/kmol}$$

$$L_0 = \frac{102\,000}{19{,}365} = 5\,267{,}2 \text{ kmol soluție/h.}$$

$$L_{01} = L_0 \cdot x_0 = 5\,267{,}2 \cdot 0{,}96825 = 5\,099{,}99 \text{ kmol/h.}$$

$$L_{02} = L_0(1 - x_0) = 5\,267{,}20 \cdot (1 - 0{,}96825) = 167{,}215 \text{ kmol/h}$$

Se calculează debitul parțial rezidual al apei L_{f1} din ecuția (2) pentru diverse valori ale limitei x_f. Astfel:

— pentru $x_f = 0{,}96775$

$$\ln \frac{L_{01}}{L_{f1}} = \frac{0{,}00025}{3} (32{,}6591 + 32{,}1695 + 4 \cdot 32{,}4123) = 0{,}0162.$$

$$L_{f1} = L_{01} \cdot e^{-\ln L_0 / L_{f1}} = 5\,099{,}99/1{,}016 = 5\,018{,}00 \text{ kmol/h.}$$

— pentru $x_f = 0{,}96725$

$$\ln \frac{L_{01}}{L_{f1}} = \frac{0{,}00025}{3} (32{,}6591 + 31{,}6947 + 4 \cdot 32{,}4123 + 2 \cdot 32{,}1695 + 4 \cdot 31{,}9301) = 0{,}0317.$$

$$L_{f1} = 5\,099{,}99/1{,}03269 = 4\,938{,}53 \text{ kmol/h}$$

— pentru $x_f = 0{,}96675$

$$\ln \frac{L_{01}}{L_{f1}} = \frac{0{,}00025}{3} (32{,}6591 + 31{,}2343 + 4 \cdot 32{,}4123 + 2 \cdot 32{,}1695 + 4 \cdot 31{,}9301 + 2 \cdot 31{,}6947 + 4 \cdot 31{,}4627) = 0{,}0479$$

$$L_{f1} = 5\,099{,}99/1{,}04907 = 4\,861{,}44 \text{ kmol/h}$$

— pentru $x_f = 0{,}96625$

$$\ln \frac{L_{01}}{L_{f1}} = \frac{0{,}00025}{3} (32{,}6591 + 30{,}7875 + 4 \cdot 32{,}4123 + 2 \cdot 32{,}1695 + 4 \cdot 31{,}9301 + 2 \cdot 31{,}6947 + 4 \cdot 31{,}4627 + 2 \cdot 31{,}2343 + 4 \cdot 31{,}0092) = 0{,}0634$$

$$L_{f1} = 5\,099{,}99/1{,}0655 = 4\,786{,}65 \text{ kmol/h}$$

Variația fluxului L_{f1} cu concentrația x_f este reprezentată grafic în figura 2 (pentru $x_f = x_0 = 0{,}96825$, $L_{f1} = L_{01}$).

Cu ajutorul ecuației (3), asemănătoare ecuației (2), se calculează în același mod valorile L_{f2} pentru aceleași valori ale concentrației finale x_f, valorile obținute pentru funcția $f_2(x)$ de sub semnul integralei fiind prezentate în tabelul 1.

Valorile obținute pentru fluxul L_{f2} sînt prezentate în tabelul 3 și reprezentate grafic în figura 3.

Tabelul 3

VALORILE FLUXULUI L_{f2} ÎN FUNCȚIE DE x_f

x_f	0,96825	0,96775	0,96725	0,96675	0,96625
L_{f2} kmol/h	167,215	167,204	167,194	167,184	167,174

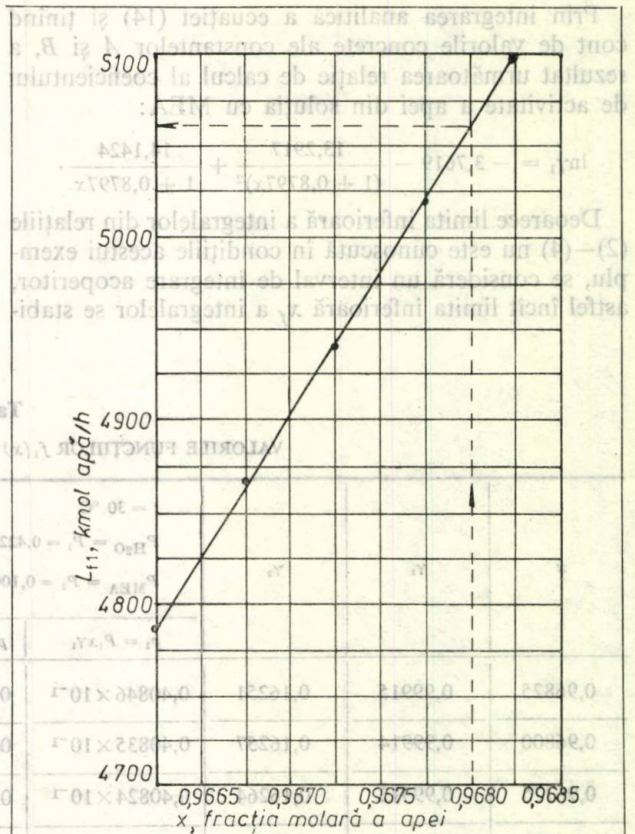


Fig. 2. Variația debitului fluxului L_{f1} cu fracția molară x a apei.

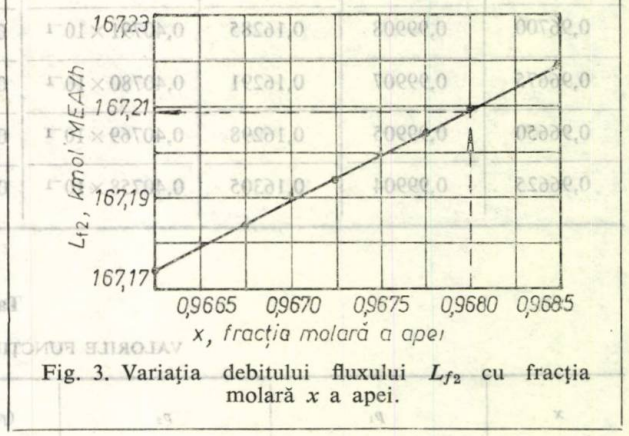


Fig. 3. Variația debitului fluxului L_{f2} cu fracția molară x a apei.

În continuare, se calculează debitul de gaz inert (gaz purificat) cu ajutorul ecuației (4), integrala rezolvîndu-se tot prin metoda Simpson; valorile calculate pentru funcția $f_3(x)$ de sub semnul integralei sînt prezentate în tabelul 2:

— pentru $x_f = 0{,}96775$

$$S = \frac{0{,}00025}{3} (0{,}283775 + 0{,}275178 + 4 \cdot 0{,}279426) \cdot 10^8 = 13\,973{,}8 \text{ kmol/h.}$$

— pentru $x_f = 0{,}96725$

$$S = \frac{0{,}00025}{3} (0{,}283775 + 0{,}266968 + 4 \cdot 0{,}279426 + 2 \cdot 0{,}275178 + 4 \cdot 0{,}271750) \cdot 10^8 = 27\,548{,}0 \text{ kmol/h}$$

— pentru $x_f = 0{,}96675$

$$S = \frac{0{,}00025}{3}(0{,}283775 + 0{,}259126 + 4 \cdot 0{,}279426 + 2 \cdot 0{,}275178 + 4 \cdot 0{,}271750 + 2 \cdot 0{,}266968 + 4 \cdot 0{,}263697) \cdot 10^8 = 40\,722{,}6 \text{ kmol/h}$$

— pentru $x_f = 0{,}96625$

$$S = \frac{0{,}00025}{3}(0{,}283775 + 0{,}251628 + 4 \cdot 0{,}279426 + 2 \cdot 0{,}275178 + 4 \cdot 0{,}271750 + 2 \cdot 0{,}266968 + 4 \cdot 0{,}263697 + 2 \cdot 0{,}259126 + 4 \cdot 0{,}255999) \cdot 10^8 = 53\,511{,}2 \text{ kmol/h}$$

Variația debitului de gaz purificat S cu concentrația x_f este reprezentată grafic în figura 4 (pentru $x_f = x_0$, $S = 0$).

Întrucît în exemplul dat, $S = 5\,952$ kmol/h, din figura 4 rezultă un $x_f = 0{,}9680$ fracție molară apă, iar din figurile 2 și 3 pentru acest x_f rezultă: $L_{f1} = 5\,062{,}5$ kmol apă/h, respectiv, $L_{f2} = 167{,}21$ kmol MEA/h. În acest caz, pierderile de MEA și de apă vor fi:

$$L_{02} - L_{f2} = 167{,}215 - 167{,}21 = 0{,}005 \text{ kmol MEA/h} = 0{,}005 \cdot 61 \cdot 8000/1000 = 2{,}44\ t \text{ MEA/an},$$

valoare apropiată de cea rezultată din ecuația (1):

$$L_{01} - L_{f1} = 5\,099{,}99 - 5\,062{,}5 = 37{,}49 \text{ kmol apă/h} = 37{,}49 \cdot 18 \cdot 8\,000/1\,000 = 5\,398{,}5 \text{ t/an}.$$

Se observă că pierderile de apă sînt foarte mari, deci debitul de soluție apoasă de MEA ar trebui completat mereu. În realitate, pierderile de apă sînt practic nule, întrucît gazele naturale care alimentează sistemul sînt saturate cu vapori de apă.

În același mod, s-au calculat pierderile de MEA pentru diferite concentrații și diferite temperaturi, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 4 și reprezentate grafic în figurile 5 și 6.

Tabelul 4

PIERDERILE DE MEA ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI APOASE ȘI DE TEMPERATURA DE LUCRU, LA PRESIUNEA PE SISTEM DE 7 BAR

Concentrația MEA, % masă	Temperatura, °C	Pierderi de MEA calculate			
		prin integrare		prin relația (1)	
		kmol/h	t/an	kmol/h	t/an
10	30	0,00500	2,440	0,00442	2,157
	50	0,03140	15,323	0,02946	14,376
	75	0,25709	125,460	0,15870	77,446
25	30	0,01416	6,910	0,01360	6,637
	50	0,09619	46,941	0,09142	44,613
	75	0,77832	379,820	0,53386	260,524
50	30	0,04541	22,160	0,04421	21,574
	50	0,31822	155,290	0,30859	150,592
	75	2,46533	1203,081	1,73509	846,724

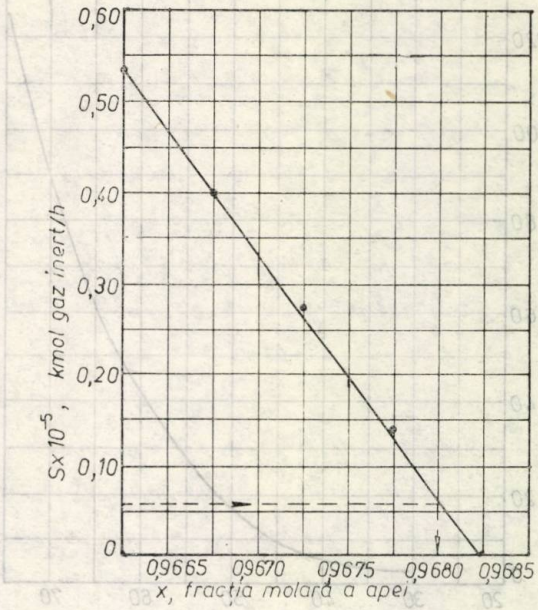


Fig. 4. Variația debitului fluxului S cu fracția molară x a apei.

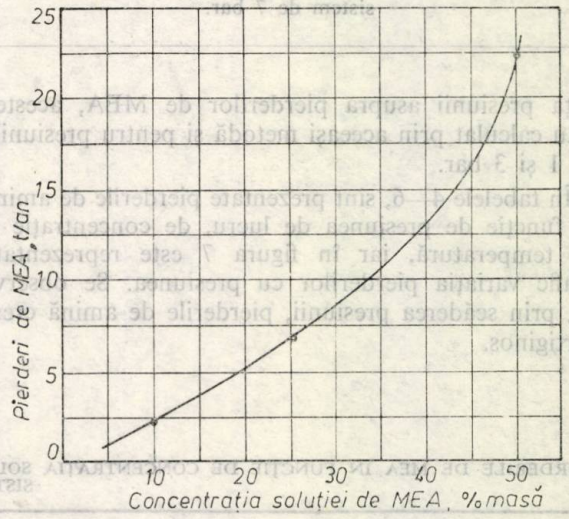


Fig. 5. Influența concentrației de MEA asupra pierderilor, la temperatura de lucru de 30°C și presiunea pe sistem de 7 bar.

Din figura 5 se observă că pierderile de MEA cresc cu creșterea concentrației de MEA în soluția apoasă. Astfel, pierderile corespunzătoare unei soluții de 25% masă MEA sînt de aproximativ trei ori mai mari decît cele corespunzătoare unei soluții de 10%, iar pierderile corespunzătoare unei soluții de 50% MEA sînt de aproximativ unsprezece ori mai mari decît cele corespunzătoare soluției de 10%.

Din figura 6 se observă că pierderile de MEA cresc rapid cu temperatura în domeniul $t > 50$°C.

Rezultatele prezentate în figurile 5 și 6 se referă la pierderile de amină corespunzătoare unei presiuni absolute de lucru din coloană egală cu 7 bar. Desigur, prin schimbarea presiunii de lucru pierderile de amină se vor schimba. De aceea, pentru a se vedea influ-

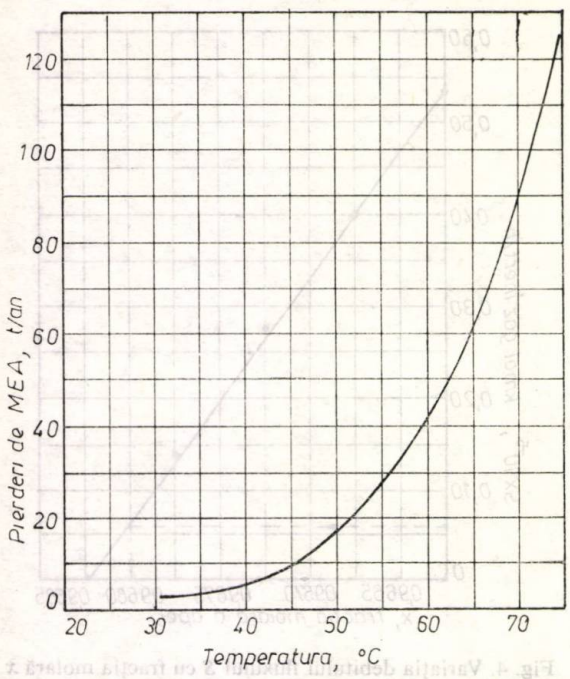


Fig. 6. Influenţa tenperaturii asupra pierderilor, la concentraţia de MEA de 10% masă şi presiunea pe sistem de 7 bar.

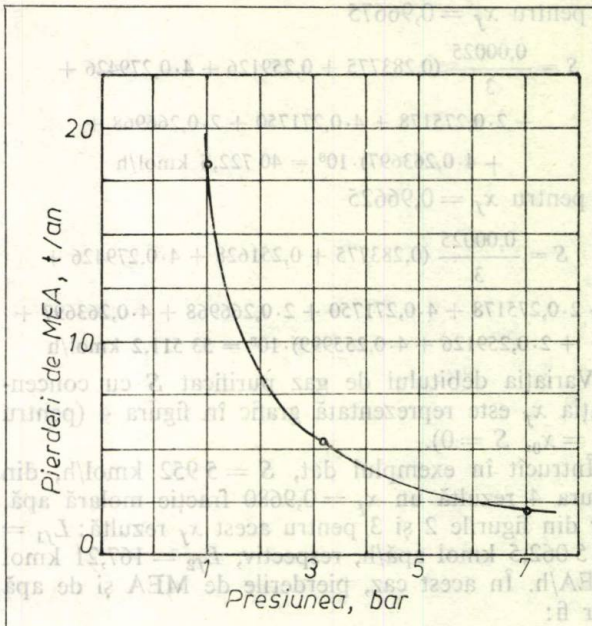


Fig. 7. Influenţa presiunii pe sistem asupra pierderilor de MEA la temperatura de 30°C şi concentraţia de 10% masă.

enţa presiunii asupra pierderilor de MEA, acestea s-au calculat prin aceeaşi metodă şi pentru presiunile de 1 şi 3 bar.

În tabelele 4—6, sînt prezentate pierderile de amină în funcţie de presiunea de lucru, de concentraţie şi de temperatură, iar în figura 7 este reprezentată grafic variaţia pierderilor cu presiunea. Se observă că, prin scăderea presiunii, pierderile de amină cresc vertiginos.

Dacă se urmăreşte calculul pierderilor de amină la presiuni mai mari de 7 bar, trebuie să se ţină seama şi de comportarea neideală a fazei gazoase, respectiv, de fugacitatea acesteia. Un asemenea calcul a fost efectuat la presiunea de 12 bar. Pierderile de amină rezultate în acest caz au fost comparate cu pierderile de MEA înregistrate experimental la o coloană industrială de purificare a hidrogenului de CO_2, concordanţa fiind destul de bună.

În acelaşi mod, se pot estima pierderile de absorbant şi în cazul utilizării soluţiilor apoase de DEA.

Tabelul 5

PIERDERILE DE MEA ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA SOLUŢIEI APOASE ŞI DE TEMPERATURA DE LUCRU, LA PRESIUNEA PE SISTEM DE 3 BAR

Concentraţia MEA, % masă	Temperatura, °C	Pierderi de MEA calculate			
		prin integrare		prin relaţia (1)	
		kmol/h	t/an	kmol/h	t/an
10	30	0,011413	5,569	0,010255	5,004
	50	0,080307	39,190	0,068747	33,548
	75	0,718780	350,765	0,370524	180,816
25	30	0,033691	16,441	0,031704	15,471
	50	0,240966	117,591	0,213307	104,094
	75	2,088135	1019,000	1,24582	607,960
50	30	0,1086426	53,017	0,10315	50,337
	50	0,750000	366,000	0,74258	362,379
	75	6,381836	3114,336	4,05116	1976,966

Tabelul 6

PIERDERILE DE MEA ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI APOASE ȘI DE TEMPERATURA DE LUCRU, LA PRESIUNEA PE SISTEM DE 1 BAR

Concentrația MEA, % masă	Temperatura, °C	Pierderi de MEA calculate			
		prin integrare		prin relația (1)	
		kmol/h	t/an	kmol/h	t/an
10	30	0,03709	18,100	0,03076	15,011
	50	0,27858	135,947	0,20622	100,635
	75	3,26427	1 592,96	1,11109	542,212
25	30	0,10595	51,703	0,09511	46,414
	50	0,81689	398,640	0,63997	312,305
	75	8,9721	4 378,380	3,73901	1 824,637
50	30	0,3408	166,310	0,30946	151,016
	50	2,4599	1 200,430	2,22831	1 087,415
	75	25,0617	12 230,100	12,1700	5 938,960

În toate variantele considerate, calculul pierderilor de MEA s-a efectuat atît prin metoda rapidă dar aproximativă, bazată pe relația (1), cît și prin metoda riguroasă, bazată pe integrarea relațiilor (2)—(4).

Diferența între pierderile calculate prin cele două metode depinde de mărimea intervalului de integrare $[x_0, x_f]$, iar aceasta din urmă depinde de mărimea pierderilor de absorbant pentru un debit de absorbant dat.

Cu creșterea pierderilor de absorbant, intervalul de integrare $[x_0, x_f]$ se mărește și crește diferența dintre pierderile calculate prin cele două metode propuse, în sensul că prin metoda rapidă bazată pe relația (1) pierderile rezultate sînt mai mici (tabelele 4—6).

Din calculele efectuate, rezultă că pentru intervale $[x_0, x_f]$ mici, pînă la 0,001 fr. molare (0,1% mol), pierderile pot fi estimate prin metoda rapidă cu o precizie satisfăcătoare pentru calculele inginerești dar, pentru intervale $[x_0, x_f]$ mai mari, este necesară utilizarea metodei bazată pe integrare.

Bibliografie

1. KOHL, A. L. și RIESENFELD, F. C. ,,Gas Purification,'' Gulf Publishing Company, Book Division, S.U.A., 1979.
2. ROBU, I. V. ,,Distilare-fracționare'', Ed. Tehnică, București, 1963.
3. ROBU, I. V. ,,Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimie'', Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968.
4. STRĂTULĂ, C. ,,Purificarea gazelor'', Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
5. STRĂTULĂ, C. ,,Vaporizarea și condensarea, principii și metode de calcul'', Ed. Tehnică București, 1986.
6. TARAN, C. și STRĂTULĂ, C. ,,Procese difuzionale de separare'', 1, Institutul de Petrol și gaze, Ploiești, 1979.

Intrat în redacție: 14.III.1986

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI DERIVAT FLAVONOIDIC HIDROSOLUBIL

Brevet R.S.R. nr. 85999

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui derivat hidrosolubil de rutozid.

Procedeul conform invenției, folosește reacția de acetilare a rutozidului cu anhidridă acetică, în raport molar 1 : 4, prin încălzire la 120—130°C, pînă la solubilizare. Separarea compusului se realizează prin răcire la 80°C, diluare cu un volum de 0,5 : 1 l alcool etilic și apoi cu eter etilic în raport 1 : 3, decantarea și filtrarea precipitatului obținut și spălarea lui cu 1—3 porțiuni eter etilic.

Derivatul rotozidic obținut conform procedeului prezintă următoarele avantaje:

— este solubil în apă, dînd astfel posibilitatea obținerii de preparate injectabile sau perfuzabile;

— are difuzibilitate ușoară în lichidul cefalorahidian;

— creează premisa unei acțiuni prompte în accidentele vasculare cerebrale;

— are acțiune spasmolitică, putînd constitui medicație adjuvantă.

Dosar nr. 107645 Int. Cl.[3]: CO7D311/30//

Data înregistrării: 22.05.1982 A61K31/35

Data publicării: 30.01.1985 Titular: Intreprinderea de Medicamente ,,Biofarm'', București

GHEORGHIȚA JINESCU
NICOLAE DINU

Spălarea precipitatelor de filtrare

C.Z.: 66.061.49: 66.067.1

Se prezintă procesele fizice elementare care pot fi implicate în spălarea precipitatelor. Analiza matematică a operației de spălare necesită utilizarea unor ipoteze simplificatoare care afectează bilanțul de materiale al solubilului. Fiecare combinație de ipoteze conduce la modele diferite ale spălării. Se comentează principalele modele publicate în literatură, se verifică experimental modelul dispersiei și se propune o relație simplă pentru calculul parametrului modelului dispersiei. O aplicație ilustrează sugestiv modul de utilizare a modelului dispersiei în calculele de proiectare.

The elementary physical processes which may be involved in cake washing are discussed. The mathematical analysis of the washing operation requires the use of various simplifying assumptions, which affect the solute material balance. Each combination of assumptions leads to different models of washing. The main models given in previous warks are discussed and a simple relation for the calculation of the dispersion model parameter is proposed. An example is presented to show how to use the dispersion model in design calculation.

Представлены элементарные физические процессы, происходящие при отмывке осадков. Математический анализ операции отмывки требует применения упрощающих гипотез которые отражаются на материальный баланс растворимого. Каждая комбинация гипотеез приводит к разным моделям отмывки. Коментируются главные опубликованные в литературе модели, проверяется экспериментально модель дисперсии и предлагастся простое уравнение расчета параметра модели дисперсии. На примере наглядно иллюстрируется способ применения модели дисперсии в расчетах проектирования.

Spălarea precipitatelor de filtrare este o operație de recuperare a filtratului rezidual, care de obicei conține săruri dizolvate din structura poroasă a precipitatelor, cu ajutorul unui lichid de spălare miscibil cu filtratul. Scopul spălării constă fie în extragerea lichidului impur din solidul valoros, fie în recuperarea lichidului rezidual din precipitat.

În cazul spălării ideale, pentru recuperarea totală a filtratului este necesar un volum de lichid de spălare egal cu volumul filtratului conținut în precipitat. În practică, însă, numai 30—86% din filtratul reținut se extrage prin spălarea cu o singură dislocuire [1].

O curbă tipică de spălare este prezentată în figura 1, în care în ordonată este reprezentată concentrația adimensională a sărurilor dizolvate în efluentul de spălare, iar în abscisă raportul de spălare, R, dintre volumul lichidului de spălare utilizat, V_{Sp}, și volumul golurilor din precipitat, V_0, care în momentul inițial al spălării erau umplute cu filtrat.

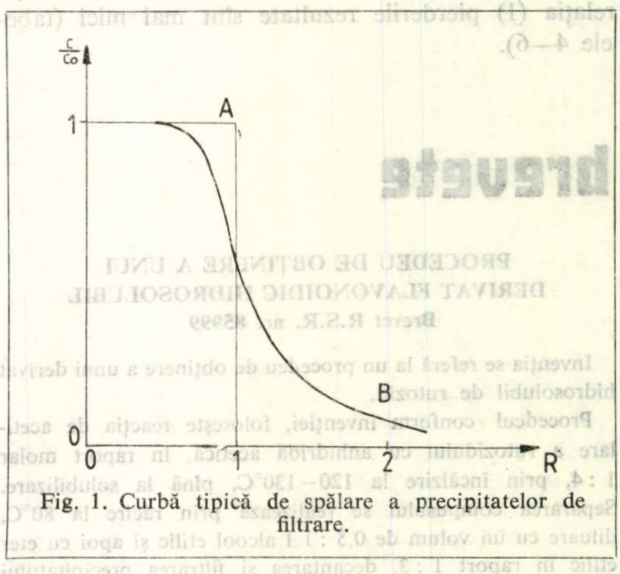


Fig. 1. Curbă tipică de spălare a precipitatelor de filtrare.

În operația de spălare sînt implicate două etape succesive distincte: etapa de dislocuire hidraulică și etapa de transfer de masă.

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și ing. NICOLAE DINU, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

GHEORGHIȚA JINESCU
NICOLAE DINU

Spălarea precipitatelor de filtrare

C.Z.: 66.061.49: 66.067.1

Se prezintă procesele fizice elementare care pot fi implicate în spălarea precipitatelor. Analiza matematică a operației de spălare necesită utilizarea unor ipoteze simplificatoare care afectează bilanțul de materiale al solubilului. Fiecare combinație de ipoteze conduce la modele diferite ale spălării. Se comentează principalele modele publicate în literatură, se verifică experimental modelul dispersiei și se propune o relație simplă pentru calculul parametrului modelului dispersiei. O aplicație ilustrează sugestiv modul de utilizare a modelului dispersiei în calculele de proiectare.

The elementary physical processes which may be involved in cake washing are discussed. The mathematical analysis of the washing operation requires the use of various simplifying assumptions, which affect the solute material balance. Each combination of assumptions leads to different models of washing. The main models given in previous warks are discussed and a simple relation for the calculation of the dispersion model parameter is proposed. An example is presented to show how to use the dispersion model in design calculation.

Представлены элементарные физические процессы, происходящие при отмывке осадков. Математический анализ операции отмывки требует применения упрощающих гипотез которые отражаются на материальный баланс растворимого. Каждая комбинация гипотеез приводит к разным моделям отмывки. Коментируются главные опубликованные в литературе модели, проверяется экспериментально модель дисперсии и предлагастся простое уравнение расчета параметра модели дисперсии. На примере наглядно иллюстрируется способ применения модели дисперсии в расчетах проектирования.

Spălarea precipitatelor de filtrare este o operație de recuperare a filtratului rezidual, care de obicei conține săruri dizolvate din structura poroasă a precipitatelor, cu ajutorul unui lichid de spălare miscibil cu filtratul. Scopul spălării constă fie în extragerea lichidului impur din solidul valoros, fie în recuperarea lichidului rezidual din precipitat.

În cazul spălării ideale, pentru recuperarea totală a filtratului este necesar un volum de lichid de spălare egal cu volumul filtratului conținut în precipitat. În practică, însă, numai 30—86% din filtratul reținut se extrage prin spălarea cu o singură dislocuire [1].

O curbă tipică de spălare este prezentată în figura 1, în care în ordonată este reprezentată concentrația adimensională a sărurilor dizolvate în efluentul de spălare, iar în abscisă raportul de spălare, R, dintre volumul lichidului de spălare utilizat, V_{Sp}, și volumul golurilor din precipitat, V_0, care în momentul inițial al spălării erau umplute cu filtrat.

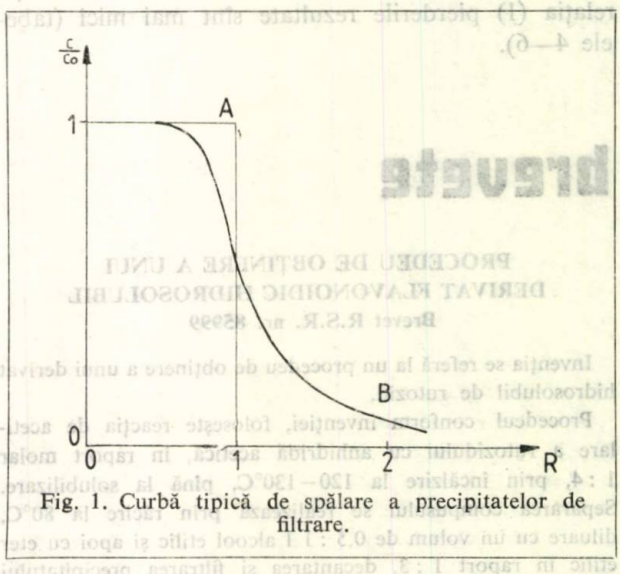


Fig. 1. Curbă tipică de spălare a precipitatelor de filtrare.

În operația de spălare sînt implicate două etape succesive distincte: etapa de dislocuire hidraulică și etapa de transfer de masă.

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și ing. NICOLAE DINU, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Dislocuirea hidraulică se consideră a se realiza fie prin curgerea-piston (frontul lichidului de spălare penetrează uniform şi complet toţi porii precipitatului şi amestecarea acestuia cu filtratul este nulă), deci o dislocuire hidraulică ideală, fie în cazul dislocuirii reale prin curgerea laminară a lichidului de spălare. În cazul precipitatelor reale, porii avînd mărimi diferite, lichidul de spălare avansează mai rapid prin porii mai mari şi frontul lichidului de spălare străbate întreaga grosime a precipitatului înaintea dislocuirii întregului volum de filtrat. Datorită dimensiunilor mici ale porilor, curgerea are loc în regim laminar, profilul ascuţit al vitezei lichidului de spălare determinînd o abatere importantă de la curgerea-piston.

Etapa de transfer de masă este mai complexă din punctul de vedere al proceselor care au loc în interiorul precipitatului. După etapa de dislocuire hidraulică, o parte din filtratul rezidual rămîne în interstiţiile fine ale precipitatului, care pot fi, în cazul precipitatelor alcătuite din particule neporoase, regiunile

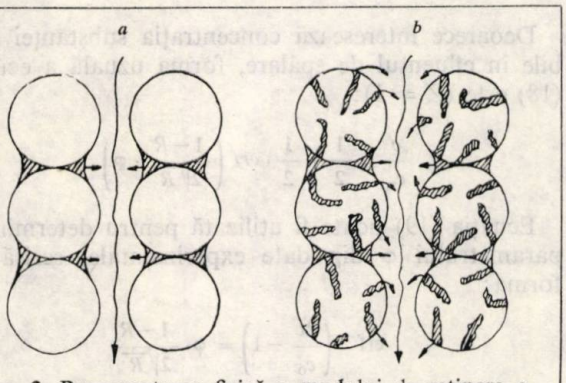


Fig. 2. Reprezentarea fizică a modului de reţinere a substanţei dizolvate:
a — Particule neporoase; *b* — Particule poroase

stagnante dintre particulele adiacente (fig. 2 *a*), sau în cazul precipitatelor alcătuite din particule poroase, şi porii din interiorul particulelor (fig. 2 *b*). Substanţele solubile aflate în aceste zone nu pot fi scoase prin procese hidrodinamice, ci prin procese difuzionale sau o combinaţie de procese difuzionale şi hidrodinamice (amestecare). În cazul spălării precipitatelor în care nu au loc dizolvarea solidului şi modificarea structurii precipitatului în timpul spălării, etapa de transfer de masă include următoarele procese de bază:

— difuziunea internă în solid;
— transferul la faza lichidă din porii solidului;
— difuziunea de la porii solidului la exteriorul particulei;
— difuziunea prin lichidul din jurul particulelor;
— amestecarea în lichidul din jurul particulelor.

Modele matematice ale spălării precipitatelor saturate incompresibile

Modelarea matematică a operaţiei de spălare a precipitatelor are la bază ecuaţia cu derivate parţiale reprezentînd bilanţul de materiale al substanţei solubile în precipitat. Considerînd următoarele ipoteze:

— precipitat omogen (avînd aceeaşi structură în toată masa sa);
— structura precipitatului (volumele ocupate de lichidul de spălare aflat în mişcare, de zonele stagnante şi de solid) nu se modifică în timpul spălării;
— curgere unidirecţională în direcţie axială;
— gradienţi de concentraţie radială nuli;
— coeficientul de dispersie, D_L, şi viteza de spălare sînt constanţi pe grosimea precipitatului; se obţine relaţia [2]:

$$\varepsilon_e \cdot \frac{\partial c_e}{\partial t} + \varepsilon_s \cdot \frac{\partial c_s}{\partial t} + \varepsilon_z \cdot \frac{\partial c_z}{\partial t} + \varepsilon_e \cdot w \cdot \frac{\partial c_e}{\partial z} = \varepsilon_e \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(D_L \cdot \frac{\partial c_e}{\partial z}\right) \quad (1)$$

Primii trei termeni ai ecuaţiei (1) reprezintă variaţia în timp a cantităţii de substanţă solubilă în lichidul de spălare aflat în mişcare, în solid şi în lichidul din zonele stagnante.

Al patrulea termen ţine cont de variaţia concentraţiei solubilului în lichidul de spălare aflat în mişcare, pe distanţa *dz*. Termenul din partea dreaptă a ecuaţiei (1) ţine cont de dispersia axială datorată vitezelor diferite ale lichidului de spălare în porii de diferite mărimi, precum şi de fenomenul de difuziune moleculară.

Ecuaţia (1) se transformă într-o formă adimensională introducînd concentraţia adimensională $C = c/c_0$, distanţa adimensională $Z = z/\delta$ şi raportul de spălare R, definit prin relaţia:

$$R = \frac{V_{sp}}{\varepsilon \cdot \delta \cdot A} \quad (2)$$

Exprimînd viteza fictivă a lichidului de spălare:

$$w_f = \frac{V_{sp}}{A \cdot t} \quad (3)$$

rezultă expresia lui R în funcţie de timpul de spălare t:

$$R = \frac{w_f \cdot t}{\varepsilon \cdot \delta} \quad (4)$$

Cu aceste notaţii, ecuaţia (1) devine:

$$\frac{\partial C}{\partial R} + \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_e} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial R} + \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_e} \cdot \frac{\partial C_r}{\partial R} + \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{\delta \cdot w} \cdot \frac{\partial}{\partial Z}\left(D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}\right) \quad (5)$$

Ecuaţia (5) împreună cu condiţiile iniţiale şi la limită:

$$C = 1, \text{ pentru } Z = 0 \text{ şi } R = 0 \quad (6)$$

$$\left.\begin{array}{l} C = 0, \text{ pentru lichid de spălare pur} \\ C = C_y, \text{ pentru lichid de spălare impur} \end{array}\right\} \text{ la } Z \neq 0 \text{ şi } R > 0 \quad (7)$$

$$C \text{ este finit pentru } Z \to \infty \text{ şi } R > 0 \quad (8)$$

reprezintă punctul de plecare pentru toate modelele spălării. Diversele modele ale spălării reprezintă rezolvări ale ecuaţiei (5), făcînd ipoteze simplificatoare asupra proceselor fizice prin care se realizează transferul de masă şi asupra modului în care substanţa solubilă este reţinută în interiorul precipitatului. Dintre aceste ipoteze se menţionează:

a) curgere piston fără dispersie axială ($D_L = 0$);
b) particule solide neporoase ($C_s = 0$);

c) nu există zone stagnante ($\varepsilon_z = 0$);

d) coeficient de dispersie axială constant (D_L = = const.).

1. *Modelul curgerii-piston*

Utilizînd ipotezele *a*, *b*, *c* și condițiile inițiale și la limită menționate, soluția ecuației (5) este:

$$c = c_0, \text{ pentru } 0 < R \leqslant 1 \qquad (9)$$

$$c = 0, \text{ pentru } 1 < R$$

2. *Modelul curgerii laminare*

Se acceptă ipotezele *a*, *b* și *c*, însă se consideră profilul parabolic al vitezei la curgerea laminară a lichidului de spălare în porii precipitatului. Se obține soluția [3]:

$$c = c_0, \text{ pentru } 0 < R < \frac{1}{2} \qquad (10)$$

$$c = \frac{c_0}{4R^2}, \text{ pentru } \frac{1}{2} < R$$

3. *Modelul amestecării perfecte*

Acest model asimilează fiecare por al precipitatului cu un rezervor cu amestecare perfectă, ce conține inițial lichid de concentrație c_0 și este alimentat cu lichid de spălare. În această situație, la oricare moment al spălării, concentrația din efluentul de spălare va fi egală cu concentrația lichidului din interiorul porilor. Această ipoteză duce la soluția:

$$c = c_0 \, e^{-R} \qquad (11)$$

Modele ce reprezintă variante ale ecuației (11) sînt publicate în mai multe lucrări din literatură. Astfel, Rhodes [4] obține ecuația:

$$c = c_0 \cdot e^{-K \cdot Qt/A \cdot \delta} \qquad (12)$$

în care K este un parametru ce ține cont de caracteristicile fizico-chimice ale precipitatului și nu se poate determina decît experimental. De asemenea, trebuie reținut că t reprezintă timpul scurs de la începerea etapei „difuzive" de spălare, care se determină din reprezentarea grafică a datelor experimentale.

Dallstrom [5] propune o relație care facilitează calculul procentului de solubil, B, rămas în precipitat după spălare:

$$B = 100 \left(1 - \frac{E}{100}\right)^R \qquad (13)$$

în care E este eficiența spălării sau procentul de solubil recuperat cînd $R = 1$.

4. *Modelul dispersiei*

Cu ipotezele *b*, *c* și *d* ecuația (5) devine:

$$\frac{\partial C}{\partial R} + \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D_L}{\delta \cdot w} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \qquad (15)$$

Folosind condițiile inițiale și la limită (6), (7 a) și (8), se obține următoarea soluție, care reprezintă profilul concentrației adimensionale în stratul de precipitat [2]:

$$C = \frac{1}{2}\left\{1 + erf\left(\frac{Z-R}{2\sqrt{R}}\varphi\right) - \exp(\varphi^2 \cdot Z) \cdot \left[1 - erf\left(\frac{Z+R}{2\sqrt{R}} \cdot \varphi\right)\right]\right\} \qquad (16)$$

Parametrul modelului, φ, definit prin relația:

$$\varphi = \sqrt{\frac{w \cdot \delta}{D_L}} \qquad (17)$$

variază în limite largi (0,5—30), depinzînd mai ales de condițiile de operare.

Cu excepția cazurilor în care dispersia este mare, ultimul termen din ecuația (16) se poate neglija, și aceasta devine:

$$C = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot erf\left(\frac{Z-R}{2\sqrt{R}} \cdot \varphi\right) \qquad (18)$$

Deoarece interesează concentrația substanței solubile în efluentul de spălare, forma uzuală a ecuației (18) este ($Z = 1$):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot erf\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}} \cdot \varphi\right) \qquad (19)$$

Ecuația (19) poate fi utilizată pentru determinarea parametrului φ din date experimentale, scrisă sub forma:

$$\text{erf}^{-1}\left(\frac{2c}{c_0} - 1\right) = \varphi \cdot \frac{1-R}{2\sqrt{R}} \qquad (20)$$

Dacă modelul este aplicabil se va obține o dreaptă cu panta φ care trece prin origine.

Modelul a fost dezvoltat de Sherman [6] la spălarea precipitatelor alcătuite din solid poros (fibre de viscoză), obținînd modelul:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{2}\left[erfc \cdot \left(\frac{1-R\lambda}{2\sqrt{R \cdot \lambda}} \cdot \varphi\right) + \exp.(\varphi^2) \cdot erfc\left(\frac{1+R\lambda}{2\sqrt{R\lambda}} \cdot \varphi\right)\right] \qquad (21)$$

în care λ este parametrul care ține cont de materialul solubil reținut în porii particulelor solide prin adsorbție.

Michaels și colaboratorii [7] studiază spălarea precipitatelor de caolin, utilizînd drept trasor acidul picric. Modelul dispersiei corelează bine datele experimentale pînă la porozități ale precipitatului de 0,86; la porozități mai mari nu se obțin rezultate reproductibile din cauza crăpăturilor care apar în stratul de precipitat.

Gren [8] studiază spălarea straturilor fibroase care apar în industria hîrtiei, straturi caracterizate prin porozități mari și alcătuite din particule cilindrice cu diverse valori ale raportului l/d. Concluzia lui Gren este că forma simplificată a modelului dispersiei (19) se aplică și în cazul straturilor alcătuite din particule cilindrice.

Partea experimentală

Instalaţia experimentală utilizată pentru studiul spălării precipitatelor saturate (fig. 3) este compusă dintr-o pîlnie Büchner din sticlă (*1*), în care se formează precipitatul ce urmează a fi spălat, un rezervor (*2*) pentru colectarea filtratului şi a efluentului de spălare, celula conductometrică (*3*), legată la conductometrul (*4*), care măsoară conductivitatea efluentului de spălare.

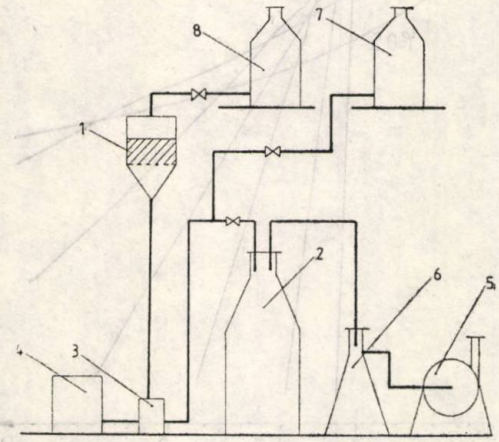


Fig. 3. Schema instalaţiei pentru studiul spălării precipitatelor saturate.

Trecerea filtratului şi a lichidului de spălare prin stratul de precipitat este realizată cu ajutorul unei pompe de vid (*5*), racordată la rezervorul (*2*) prin intermediul vasului-tampon (*6*).

Rezervorul (*7*) conţine o soluţie cu o concentraţie identică cu a filtratului. Soluţia din acest rezervor este folosită pentru a umple partea inferioară a pîlniei şi traseul dintre pîlnie şi celula conductometrică, eliminînd astfel din instalaţie bulele de aer, deoarece prezenţa lor ar perturba funcţionarea celulei.

Pentru experienţele prezentate în această lucrare s-a utilizat drept trasor sulfatul de sodiu. Ca precipitat incompresibil s-a utilizat nisip, cu dimensiunile medii ale particulelor, $d = 257{,}5$; 357,5 şi 980 μm şi cu două înălţimi de strat $\delta = 1{,}5$ şi 3 cm.

Pentru un strat de nisip cu o anumită dimensiune medie a particulelor şi o anumită înălţime, s-au efectuat cîte patru determinări la viteze de spălare diferite.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale sînt prezentate în diagrame semilogaritmice reprezentînd variaţia concentraţiei adimensionale a trasorului în efluentul de spălare în funcţie de raportul de spălare (fig. 4 şi 5). Avantajul diagramelor semilogaritmice constă în reprezentarea mai precisă, la concentraţiile mici ale trasorului în efluentul de spălare, adică acolo unde curbele teoretice se îndepărtează de cele reale.

Pentru testarea modelelor teoretice, în figura 6 sînt reprezentate curbele teoretice obţinute cu ajutorul celor trei modele: al amestecării, al curgerii laminare şi al dispersiei, comparativ cu o curbă de spălare

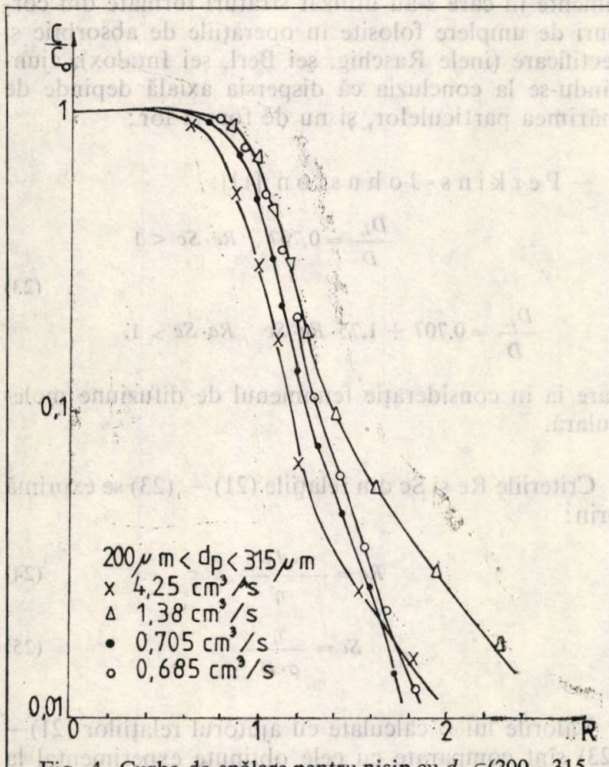


Fig. 4. Curbe de spălare pentru nisip cu $d_p \in (200-315$ μm).

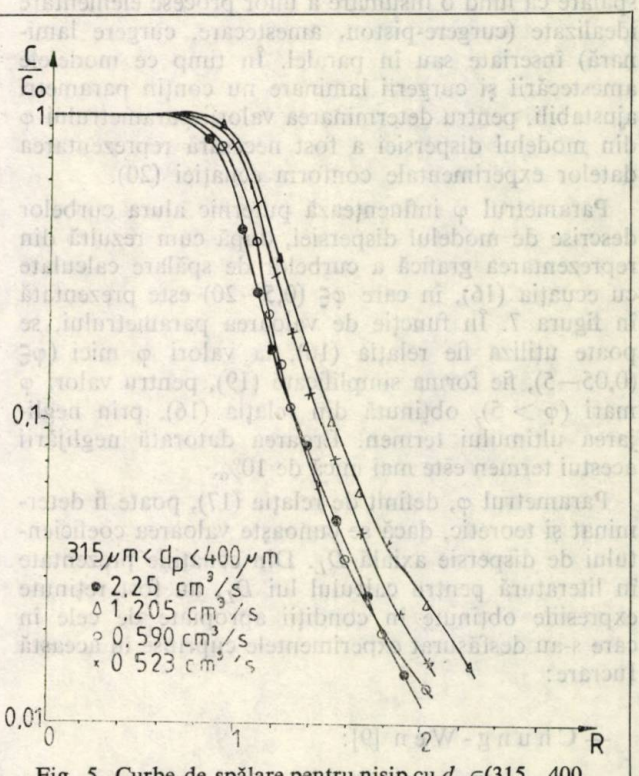


Fig. 5. Curbe de spălare pentru nisip cu $d_p \in (315-400$ μm).

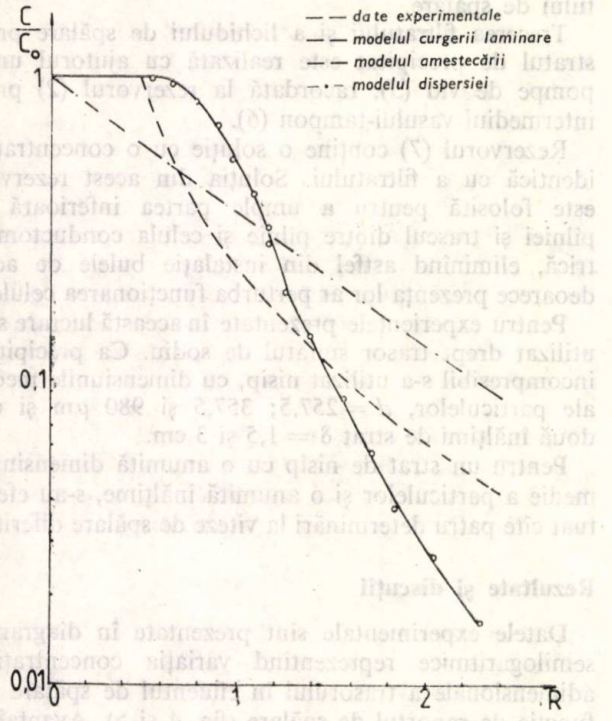


Fig. 6. Comparaţia curbelor teoretice cu curba reală de spălare.

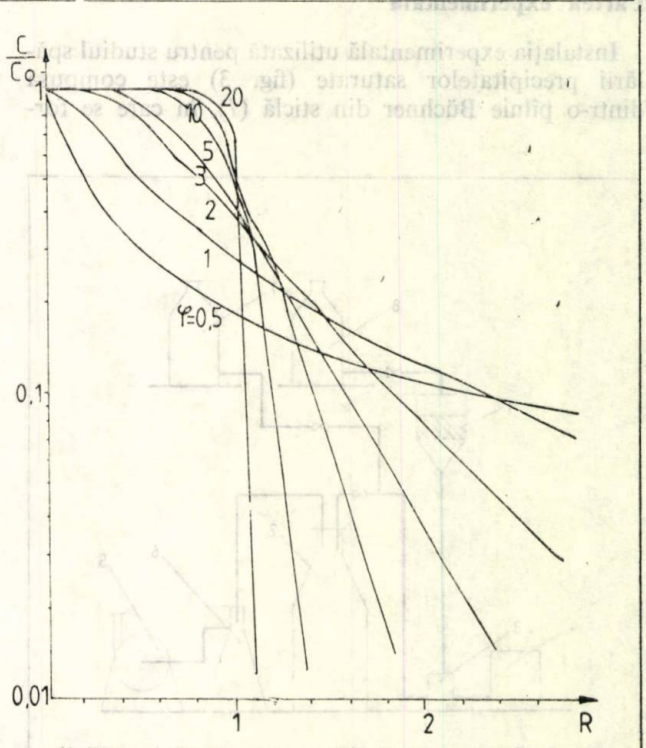


Fig. 7. Concentraţia substanţei dizolvate în efluentul de spălare.

reală. Se observă că modelul dispersiei se apropie cel mai mult de modelul real. Procesul de spălare a precipitatelor poate fi descris şi cu ajutorul modelelor combinate. Prin model combinat se înţelege un model în care se consideră procesul global de curgere şi spălare ca fiind o însumare a unor procese elementare idealizate (curgere-piston, amestecare, curgere laminară) înseriate sau în paralel. În timp ce modelele amestecării şi curgerii laminare nu conţin parametri ajustabili, pentru determinarea valorii parametrului φ din modelul dispersiei a fost necesară reprezentarea datelor experimentale conform ecuaţiei (20).

Parametrul φ influenţează puternic alura curbelor descrise de modelul dispersiei, după cum rezultă din reprezentarea grafică a curbelor de spălare calculate cu ecuaţia (16), în care $\varphi \in (0{,}5-20)$ este prezentată în figura 7. În funcţie de valoarea parametrului, se poate utiliza fie relaţia (16), la valori φ mici ($\varphi \in (0{,}05-5)$, fie forma simplificată (19), pentru valori φ mari ($\varphi > 5$), obţinută din relaţia (16), prin neglijarea ultimului termen. Eroarea datorată neglijării acestui termen este mai mică de 10%.

Parametrul φ, definit de relaţia (17), poate fi determinat şi teoretic, dacă se cunoaşte valoarea coeficientului de dispersie axială D_L. Din ecuaţiile prezentate în literatură pentru calculul lui D_L, au fost reţinute expresiile obţinute în condiţii apropiate de cele în care s-au desfăşurat experimentele cuprinse în această lucrare:

— Chung-Wen [9]:

$$\frac{D_L \cdot \rho}{\eta} = \frac{Re}{0{,}20 + 0{,}011\, Re^{0{,}48}}, \quad 10^{-3} < Re < 10^{3} \qquad (21)$$

— Ebach-White [10]:

$$\frac{D_L \cdot \rho}{\eta} = 1{,}92 \cdot Re^{1{,}06}, \quad 10^{-2} < Re < 150 \qquad (22)$$

stabilită pe baza datelor obţinute în cadrul unor experimente în care s-au utilizat straturi formate din corpuri de umplere folosite în operaţiile de absorbţie şi rectificare (inele Raschig, şei Berl, şei Intalox), ajungîndu-se la concluzia că dispersia axială depinde de mărimea particulelor, şi nu de forma lor;

— Perkins-Johnston [11]:

$$\frac{D_L}{D} = 0{,}707 \quad Re \cdot Sc < 1$$

$$\frac{D_L}{D} = 0{,}707 + 1{,}75 \cdot Re \cdot Sc \quad Re \cdot Sc > 1. \qquad (23)$$

care ia în consideraţie fenomenul de difuziune moleculară.

Criteriile Re şi Sc din relaţiile (21) — (23) se exprimă prin:

$$Re = \frac{w \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} \qquad (24)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \qquad (25)$$

Valorile lui φ calculate cu ajutorul relaţiilor (21)—(23) sînt comparate cu cele obţinute experimental la variaţia diametrului particulelor, vitezei de spălare şi înălţimii stratului de nisip (tabelul 1):

Tabelul 1

Nr. exp.	Exp	Ec. (21)	Ec. (22)	Ec. (23)
II.1	7,64	4,15	6,95	6,92
III.I	8,53	4,86	8,56	8,16
IV.1	4,58	2,5	4,26	4,18
V.1	3,94	3,44	5,97	5,77

Comparaţia valorilor teoretice şi experimentale ale lui φ arată că ecuaţiile (22) şi (23) dau valori mai apropiate de cele obţinute experimental. Din acest motiv se recomandă utilizarea ecuaţiilor (22) sau (23) pentru calculul parametrului φ.

Analizîndu-se curbele de spălare obţinute în cadrul unor experimente în care s-a variat doar viteza de spălare, menţinîndu-se constant înălţimea stratului şi diametrul particulelor (fig. 4—7), se observă că viteza de spălare nu influenţează valoarea parametrului φ. Experimentele cuprinse în această lucrare s-au efectuat la valori ale produsului Re.Sc de ordinul sutelor, deci termenul 0,707 din ecuaţia (23) poate fi neglijat şi ecuaţia devine:

$$D_L = 1{,}75 \cdot w \cdot d_p \tag{26}$$

Exprimînd D_L prin relaţia (26), ecuaţia (17) ia o formă simplă, care poate fi utilizată pentru calculul direct al parametrului φ:

$$\varphi = \sqrt{\frac{\delta}{1{,}75 \cdot d_p}} \tag{27}$$

Relaţia (27) evidenţiază faptul că, la viteze de spălare mari, valoarea parametrului φ nu mai depinde de viteza de spălare.

Diametrul mediu al particulelor se poate obţine din legea lui Kozeny, cunoscîndu-se doar rezistenţa specifică a precipitatului şi porozitatea acestuia.

$$d_p = \frac{13{,}4\ (1-\varepsilon)}{\sqrt{r \cdot \varepsilon^{\delta}}} \tag{28}$$

Deoarece comparaţia datelor obţinute în condiţii de laborator cu cele obţinute la scară industrială a sugerat necesitatea introducerii unui factor de corecţie, Wakeman [1] recomandă corectarea parametrului φ pentru a se ţine seama de abaterile de la condiţiile modelului teoretic, care nu pot fi întîlnite în practică. Valoarea corectată a parametrului modelului dispersiei φ_c este dată de relaţia:

$$\varphi_c = \frac{\varphi}{\sqrt{1{,}88 + 0{,}099\varphi^2}} \tag{29}$$

obţinută prin analiză de regresie pe baza diagramei publicate de Wakeman [1].

În situaţiile practice, calculul operaţiei de spălare a precipitatelor de filtrare este condus în funcţie de cerinţele procesului dat. Dacă produsul valoros este solidul, atunci se va impune o concentraţie maximă admisibilă a solubilului în lichidul din precipitat. Dacă produsul valoros este solubilul, atunci se va impune concentraţia medie minimă a solubilului din efluentul de spălare, la care recuperarea acestuia printr-o nouă operaţie (evaporare sau cristalizare) mai este încă economică.

O relaţie între concentraţia iniţială a solubilului din filtrat, concentraţia finală a solubilului din lichidul aflat în precipitat în urma spălării şi concentraţia medie a solubilului în efluentul de spălare se poate obţine scriind bilanţul solubilului.

$$\begin{bmatrix}\text{Solubil din}\\ \text{precipitat la}\\ \text{începutul}\\ \text{spălării}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Solubil din}\\ \text{precipitat la}\\ \text{sfîrşitul}\\ \text{spălării}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Solubil din}\\ \text{efluentul de}\\ \text{spălare}\end{bmatrix}$$

$$A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot c_0 = A \cdot \delta \cdot \varepsilon\, c_f + Q \cdot t_{sp} \cdot \bar{c} \tag{29}$$

Utilizînd relaţia (4) se obţine:

$$A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot c_0 = A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot c_f + A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot R \cdot \bar{c}$$

sau:

$$c_0 = c_f + R \cdot \bar{c} \tag{30}$$

Concentraţia medie a lichidului de spălare colectat separat de filtrat se obţine din relaţia:

$$\bar{c} \cdot t_{sp} = \int_0^{t_{sp}} c \cdot \mathrm{d}t \tag{31}$$

Trecînd la concentraţia adimensională se obţine:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{R_f} \int_0^{R_f} \frac{c}{c_0} \cdot \mathrm{d}R \tag{32}$$

Etape de calcul:

1. Se calculează parametrul φ.
2. Se propune un raport de spălare R_f.
3. Se calculează integrala din relaţia (32).
4. Se calculează concentraţia medie a solubilului din lichidul de spălare colectat cu relaţia (32).
5. Din relaţia (30) se calculează concentraţia c_f, corespunzătoare raportului de spălare R_f propus.
6. Dacă c_f calculat este mai mare decît valoarea impusă, atunci calculul se reia de la punctul 2 cu o valoare a lui R_f mai mare.
7. Cînd c_f calculat este mai mic decît valoarea impusă se calculează timpul de spălare şi volumul de lichid de spălare necesar.

Exemplu de calcul. Să se calculeze timpul de spălare şi volumul de lichid de spălare în cazul unui filtru-nuce.

Date de calcul

1. Concentraţia solubilului în filtrat, %	c_0	30	dată
2. Concentraţia finală impusă, %	c_f	2	dată
3. Grosimea precipltatului, cm	δ	4	dată
4. Rezistenţa specifică a precipitatului, m^{-2}	r	$2{,}2 \cdot 10^{12}$	dată
5. Porozitatea precipitatului	ε	0,45	dată
6. Diferenţa de presiune, mm Hg	Δp	400	dată
7. Rezistenţa materialului filtrant, m^{-1}	R_0	$5 \cdot 10^9$	dată

8. Aria filtrului, m^{-2}	A	5	dată
9. Diametrul mediu al particulelor, m	d_p	$1{,}64 \cdot 10^{-5}$	(28)
10. Parametrul modelului dispersiei	φ	37,33	(27)
11. Valoarea corectă a modelului dispersiei	φ_c	3,16	(29)
12. Raportul de spălare	R_f	1,5	propus
13. Valoarea integralei definite din ec. (32)	I	0,945	obs. 1
14. Concentrația medie a solubilului în efluentul de spălare, %	$\bar{c}$	18,9	(32)
15. Concentrația finală a solubilului din precipitat, %	c_f	1,65	(30)
16. Viteza fictivă a lichidului de spălare, m/s	w_0	$5{,}73 \cdot 10^{-4}$	obs. 2
17. Timpul de spălare, s	t_{sp}	47,12	(4)
18. Volumul lichidului de spălare, m^3	V_{sp}	0,135	(2)

Obs. 1. Deoarece $\varphi_c < 5$, pentru calculul integralei se va utiliza relația (16), în care se va lua $Z = 1$:

$$I = \int_0^{R_f} \frac{c}{c_0}\, dR = \frac{1}{2} \int_0^{R_f} \left\{ 1 + erf\left(\frac{1-R}{2R} \cdot \varphi_c \right) - \exp\varphi_c^2 \cdot \left[1 - erf\left(\frac{1+R}{2R} \cdot \varphi_c \right) \right] \right\}$$

Se aplică metoda Simpson, împărțind intervalul de integrare (0,1—5) în 6 părți.

Obs. 2. Se utilizează ecuația lui Darcy [1]:

$$w_0 = \frac{\Delta p}{\eta [r \cdot \delta + R_0]}$$

Concluzii

1. Dintre modelele analizate, modelul dispersiei conduce cel mai bine la o reprezentare globală a procesului de spălare.

2. Modelul dispersiei concordă bine cu datele experimentale numai în intervalul în care concentrația adimensională din efluentul de spălare variază de la 1 la 0,1. Pentru această porțiune, acest model poate fi utilizat în calcule de proiectare, fără determinări experimentale; toate mărimile care intervin în ecuația modelului pot fi calculate teoretic. Pentru obținerea curbelor de spălare ale unui sistem dat, în care se cunoaște grosimea stratului de precipitat și diametrul mediu al particulelor, se recomandă ecuațiile (16) sau (19), alegerea fiind determinată de valoarea parametrului φ. Pentru calculul acestuia se recomandă relația (27).

3. Pentru partea finală a spălării, modelul dispersiei arată o scădere mai rapidă a concentrației decît o arată curbele reale de spălare. În scopul obținerii unei mai bune concordanțe cu procesul real de spălare, în special pentru porțiunea finală, se vor propune și testa noi modele ale procesului.

Notații

A — aria precipitatului, m^2
B — procent de solubil rămas în precipitat
c — concentrația solubilului, kg/m^3
C — concentrația adimensională a solubilului
d_p — diametrul mediu al particulelor, m
D — coeficient de difuziune moleculară, m^2/s
D_L — coeficient de dispersie axială, m^2/s
E — procent de solubil recuperat la $R = 1$
K — constantă în ec. (12)
Δp — diferență de presiune, Pa
Q — debitul lichidului de spălare, m^3/s
r — rezistența specifică a precipitatului, m^{-2}
R — raport de spălare
t — timp, s
V — volum, m^3
w — viteza reală a lichidului de spălare, m/s
w_f — viteza fictivă a lichidului de spălare, m/s
z — lungime, m
Z — lungime adimensională

Litere grecești

δ — grosimea precipitatului, m
ε — fracție volumetrică
φ — parametrul modelului dispersiei
η — viscozitate, Pa·s
ρ — densitate, kg/m^3

Indici

e — lichid aflat în mișcare
o — inițial
s — solid
f — final
sp — spălare
z — zone stagnante
y — lichid de spălare impur

Funcții

erf (z) — funcția erorilor
$\text{erf}^{-1}(z)$ — inversa funcției erorilor
erfc(z) — complementarea funcției erorilor.

Bibliografie

1. WAKEMAN, R. J., Filtration and Separation, **17**, 1980, p. 67.
2. WAKEMAN, R. J., The Chem. Engr. (London), **280**, 1973, p. 596.
3. *** „La filtration industriele des liquides", III. Imprimerie Derovaux, Liege.
4. RHODES, F. H., Ind. Eng. Chem., **26**, 1934, p. 1331.
5. DAHLSTROM, D. A., Chem. Eng. Prog., **74**, 1978, p. 69.
6. SHERMAN, W. R., A.I.Ch.E.J., **10**, 1964, p. 855.
7. MICHAELS, A. S., BAKER, W. E., BIXLER, H. J., VIETH W. R., Ind. Chem., Eng. Fundam., **6**, 1967, p. 33.
8. GREN, U., Filtration and Separation, **9**, 1972, p. 265.
9. CHUNG, S. F., WEN, C. Y., A.I.Ch.E.J., **14**, 1968, p. 857.
10. EBACH E. A., WHITE, R. R., A.I.Ch.E.J., **4**, 1958, p. 161.
11. PERKINS, T. K., JOHNSTON, O. C., Soc. Petrol Eng. J. **3**, 1963, p. 70.

Intrat în redacție: 10.IV.1986

RADU Z. TUDOSE
FLORIN VITAN

Curgerea lichidelor în filme subțiri

III. Verificarea experimentală a modelului zonei cu valuri stabilizate pentru lichide newtoniene

C.Z.: 532.135: 681.5.015

Suprafața unui film descendent de lichid își modifică configurația geometrică în lungul planului de curgere. Măsurătorile și observațiile experimentale au evidențiat existența a patru zone pe planul de curgere; zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona cu valuri stabilizate. Pentru această ultimă zonă, într-o lucrare anterioară [3], s-a elaborat un model fizic și matematic. Pentru verificarea acestui model, în lucrare, s-a determinat experimental debitul de lichid din substrat, prin separarea lichidului în substrat de cel care curge sub formă de picături, cu ajutorul unui cuțit sub forma unei lame de lățime egală cu cea a planului. Debitul experimental s-a comparat cu cel teoretic, găsindu-se o concordanță bună. Datele experimentale s-au utilizat și pentru studiul variației vitezelor în substratul perturbat de deplasarea picăturilor.

The surface of a descending liquid film modifies its geometric configuration along the flow plane. The measurements and the experimental observations have shown the existence of four areas in the flow plane: the waveless area, the area where waves begin to appear, the wave-stabilization area and the stabilized waves area. For this last area, in a former paper]3[, a mathematic and physical model was layed out. In order to check this model, the liquid flow-rate in the underlayer is determined, by the separation of the underlayer liquid from the liquid flowing in drops, with the help of a knife having a blade as wide as the plane. The experimental flow-rate has been compared to the theoretical one, the agreement being good. The experimental data have been used for the study of the speed variations in the underlayer disturbed by drop dislocation.

Поверхность жидкой нисходящей пленки меняет свою геометрическую конфигурацию вдоль плоскости течения. Экспериментальные измерения и наблюдения вылявили существование четырех зон на плоскости течения: зона без волн, зона появления волн, зона стабилизации волн и зона с стабилизованными волнами. Для этой последней зоны в одной предыдущей работе была разработана физическая и математическая модель [3]. Для проверки этой модели в настоящей работе определяли экспериментально поток жидкости из субстрата разделением жидкости в субстрате от той, которая течет в виде, капель, с помощью ножа в виде пластинки с шириной, равной ширине плоскости. Экспериментальный поток сопоставлялся с теоретическим, получая хорошее совпадение. Экспериментальные данные использовались и для изучения вариации скоростей в возмущенном перемещением капель субстрате.

Peste o anumită valoare-limită a debitului, un film descendent de lichid nu este neted pe întreaga suprafață de curgere, verticală sau înclinată, plană sau cilindrică. Curgerea în film neted are loc pe o porțiune limitată a suprafeței, după care devine mult mai complexă prin apariția valurilor la suprafața liberă a filmului. Configurația geometrică a valurilor se modifică, însă, în lungul planului de curgere, ceea ce a determinat evidențierea a patru zone distincte: *zona fără valuri; zona de apariție a valurilor; zona de stabilizare a valurilor* și *zona de curgere cu valuri stabilizate* [1]. Este unanim acceptat că existența zonei a doua este consecința instabilității orientării suprafeței libere a filmului. În această zonă, pe suprafața filmului se formează valuri transversale lungi, normale la direcția de curgere, relativ ordonate și cu profil aproximativ sinusoidal. S-a demonstrat că și această zonă are o lungime limitată, datorită instabilității valurilor sinusoidale [2]. Instabilitatea curgerii cu valuri sinusoidale explică formarea și existența celorlalte zone de pe suprafața filmului [3].

* Comunicată la "Conferința de chimie și inginerie chimică", Institutul Politehnic-București, 1983.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE și dr. ing. FLORIN VITAN
Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate s-a elaborat un model fizic [3]. Conform modelului, filmul este format dintr-un *substrat neted* cu grosime constantă, pe suprafaţa căruia curg *picături* individuale care nu-şi modifică amplitudinea în lungul planului de curgere. Amplitudinea, viteza de propagare şi frecvenţa picăturilor în această zonă variază aleator, între anumite limite, care depind de fenomenele din zona anterioară şi de viscozitatea lichidului. Pe baza acestui model s-a integrat, analitic, componenta x a ecuaţiilor diferenţiale ale impulsului pentru lichide newtoniene, obţinîndu-se relaţii pentru distribuţia vitezelor în interiorul *substratului neted, perturbat de acţiunea picăturilor*, şi pentru viteza medie, necesară calculării debitului de lichid din substrat. S-a demonstrat că legea funcţiei care dă distribuţia vitezelor în substratul neted perturbat este de forma [3]:

$$v_x = v_0 \left\{ \frac{3}{2}(1 - \xi^2) + A\,[a(\xi)\sin(\omega\tau) + b(\xi)\cos(\omega\tau)] \right\} \tag{1}$$

În relaţia (1) funcţiile $a(\xi)$ şi $b(\xi)$ au expresiile:

$$a(\xi) = \frac{\cos\alpha\,(1+\xi)\cos\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha\,(1+\xi)\,\mathrm{sh}\,\alpha + \sin\alpha\,(1+\xi)\sin\alpha\,\mathrm{ch}\,\alpha\,(1+\xi)\,\mathrm{ch}\,\alpha}{\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha} \tag{2}$$

şi:

$$b(\xi) = \frac{\sin\alpha\,(1+\xi)\cos\alpha\,\mathrm{ch}\,\alpha\,(1+\xi)\,\mathrm{sh}\,\alpha - \cos\alpha\,(1+\xi)\sin\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha\,(1+\xi)\,\mathrm{ch}\,\alpha}{\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha} \tag{3}$$

în care s-a notat:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega}{2}}; \quad \omega = \pi f' B \frac{h_0^2}{\nu}.$$

Relaţia (1) s-a utilizat pentru calculul vitezei medii, $\bar{v}$, în substratul neted perturbat, găsindu-se:

$$\bar{v} = v_0\left[1 + A\,\frac{(\sin\alpha + \mathrm{sh}\,\alpha)(\mathrm{ch}\,\alpha - \cos\alpha)}{\pi\alpha\,(\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha)}\right] \tag{4}$$

Debitul volumic al lichidului în substrat se calculează cu relaţia:

$$M_v = \bar{v} \cdot B \cdot h_0 \tag{5}$$

Calcularea grosimii substratului, h_0, se efectuează pe baza modelului propus de Chu şi Dukler [4], conform căruia substratul are o grosime egală cu a unui film antrenat de o frontieră solidă, trasă continuu dintr-un lichid. Pentru lichide newtoniene, grosimea substratului se poate calcula cu relaţiile prezentate în literatura de specialitate [5—10].

Scopul acestei lucrări îl constituie verificarea experimentală a modelului fizic şi matematic al zonei cu valuri stabilizate, pentru curgerea lichidelor newtoniene, prezentat în lucrarea [3].

Tehnica experimentală

Pentru verificarea experimentală a modelului propus pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate a unui lichid newtonian, s-a folosit o instalaţie de laborator, prezentată schematic în figura 1.

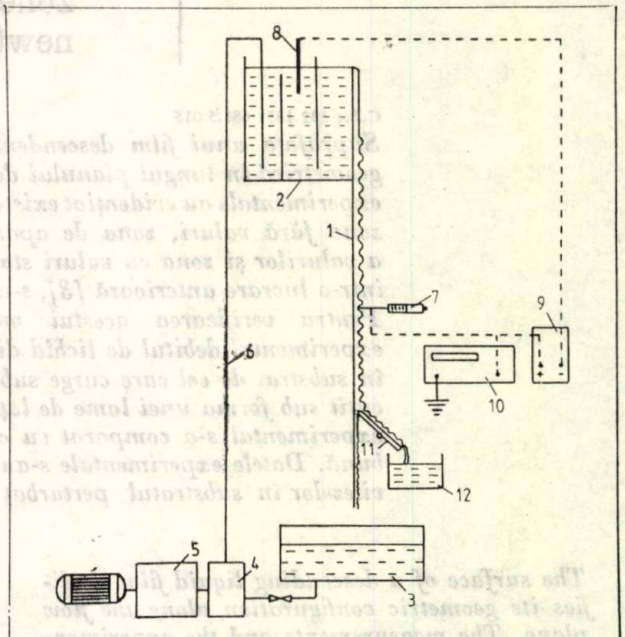


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale.

Planul de curgere (*1*) a fost realizat dintr-o placă din polimetacrilat de metil, avînd lungimea de 2 m şi lăţimea de 0,3 m, dimensiuni care asigură punerea în evidenţă a modificărilor de structură şi de configuraţie a filmului, în cele patru zone, şi eliminarea efectelor de margine, care se pot manifesta pînă la o distanţă de aproximativ 50 mm. Planul de curgere este alimentat la partea superioară dintr-un rezervor (*2*) împărţit în trei compartimente, în scopul eliminării perturbaţiilor create de lichidul de alimentare. Lichidul care se scurge pe plan este colectat într-un rezervor (*3*), de unde este recirculat la rezervorul de alimentare (*2*), cu o pompă cu roţi dinţate (*4*), acţionată de un motor electric, prin intermediul unui variator continuu de turaţie (*5*). Pompa cu roţi dinţate are capacitatea de 70 cm³/min, iar variatorul asigură la arborele pompei turaţii cuprinse între 17—119 rot./min. Pentru eliminarea vibraţiilor planului de curgere, provocate de ansamblul motor-variator-pompă, legăturile dintre pompă şi rezervoare au fost realizate prin furtunuri elastice (*6*). Ansamblul plan-rezervor de alimentare este susţinut de un cadru metalic, prevăzut cu dispozitive de reglare şi control al verticalităţii planului şi al orizontalităţii bordului de deversare a lichidului.

Grosimea filmului şi variaţia frecvenţei valurilor pe grosime s-au măsurat cu ajutorul unui ac palpator, ataşat la un şurub micrometric (*7*). Acest sistem de măsurare este fixat pe un suport metalic care asigură deplasarea lui atît pe lungimea, cît şi pe lăţimea planului de curgere, ceea ce permite efectuarea de

măsurători în orice punct de pe suprafaţa filmului, cu o precizie a citirilor la micrometru de o sutime de milimetru. Un electrod (*8*) imersat în lichidul din rezervorul de alimentare, acul palpator şi lichidul care curge pe plan formează un circuit electric, alimentat de o sursă stabilizată de curent continuu (*9*). La ieşirea vîrfului acului din lichid, trecerea curentului este întreruptă, închiderea circuitului restabilindu-se la reintrarea acestuia în lichid. Fiecare întrerupere a curentului în acest circuit constituie un impuls care este sesizat de un numărător universal E-0202 (*10*). În vederea efectuării unor măsurători cît mai corecte, acul palpatorului a fost parafinat, pentru a se evita udarea lui de către lichid, astfel încît închiderea circuitului electric să se realizeze numai prin vîrf.

Pentru verificarea experimentală a rezultatelor teoretice care derivă din modelul fizic al zonei cu valuri stabilizate, s-a măsurat debitul de lichid care curge sub formă de picături, respectiv debitul total de lichid care curge pe plan. Pentru separarea celor două porţiuni de lichid, la distanţa de 1 700 mm de la capătul superior al planului, în zona cu valuri stabilizate, s-a montat un cuţit (*11*) sub forma unei lame de lăţime egală cu cea a planului. Acest cuţit poate fi apropiat la distanţa dorită de plan prin rotirea în jurul unei axe orizontale. Execuţia cuţitului s-a realizat cu mare atenţie, astfel încît muchia lui să fie perfect dreaptă pentru a se asigura o distanţă egală de peretele planului pe toată lăţimea. Grosimea substratului neted, măsurată experimental, este distanţa la care se apropie cuţitul de planul de curgere, distanţă măsurată cu mare precizie. Lichidul separat de acest cuţit este colectat într-un alt vas (*12*), debitul acestuia determinîndu-se prin cronometrarea timpului în care se colectează o cantitate măsurată de lichid. Tot prin cronometrare s-a determinat şi debitul total, iar debitul în substrat s-a calculat prin diferenţă.

Pentru determinarea grosimilor minime şi maxime ale filmului şi pentru stabilirea variaţiei acestor mărimi pe direcţia de curgere, s-au efectuat măsurători de frecvenţă pe grosimea filmului în mai multe puncte, situate la diferite distanţe de la capătul superior al planului. Frecvenţa, la o anumită distanţă de perete, s-a determinat prin numărarea impulsurilor dintr-un interval de 5 min, timp suficient de mare pentru a se asigura reproductibilitatea măsurătorilor.

O serie de parametri, cum ar fi: viteza picăturilor, frecvenţa şi dimensiunile lor, s-au determinat prin tehnica cinematografică. S-a filmat, de la distanţa de 0,8 m, o suprafaţă de 40×30 cm^2, din zona de curgere cu valuri stabilizate cu o cinecameră cu distanţa focală variabilă, care asigură o viteză de filmare de 36 fotograme/s. Proiectînd pelicula cadru cu cadru, s-au determinat parametrii menţionaţi. Această tehnică, deşi mai laborioasă, are avantajul că nu perturbă curgerea filmului de lichid.

Cercetările experimentale s-au efectuat cu glicerină tehnică, acest lichid posedînd o viscozitate suficient de mare, necesară punerii în evidenţă a modelului fizic adoptat pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate. Determinările s-au efectuat la temperaturi cuprinse între 25,2 şi 26,9°C şi la debite cuprinse între 1,1749 şi 1,8498 m^3/hm.

Prelucrarea rezultatelor experimentale

Proprietăţile fizice ale glicerinei utilizate — densitatea, viscozitatea dinamică şi tensiunea superficială — s-au determinat experimental.

Densitatea s-a determinat picnometric, la diferite temperaturi, obţinîndu-se pentru variaţia densităţii în funcţie de temperatură relaţia:

$$\rho = \frac{1231{,}71}{1 + 5{,}157\ 10^{-4}\,(T - 18{,}6)} \tag{6}$$

în care densitatea, ρ, este exprimată în kg/m^3, iar temperatura, T, în °C.

Viscozitatea la diferite temperaturi s-a determinat cu un reovîscozimetru cu cilindrii coaxiali, RHEOTEST-2, obţinîndu-se o dependenţă de tipul:

$$\lg \eta = \frac{2580{,}204}{T} - 6{,}4917 \tag{7}$$

în care:

η este viscozitatea dinamică, cP, iar T — temperatura K.

Tensiunea superficială la diferite temperaturi s-a determinat prin măsurarea, cu un catetometru, a ascensiunii lichidului în capilare calibrate. Corelarea datelor experimentale asupra tensiunii superficiale a condus la relaţia:

$$\sigma = 49{,}739\ 10^{-3} - 3{,}1975\ 10^{-4}\ T \tag{8}$$

în care:

σ este tensiunea superficială, N/m, iar T — temperatura, °C.

Determinările experimentale s-au efectuat pentru trei debite de curgere pe plan, pentru care corespund următoarele valori ale criteriului Reynolds: 11,06; 15,90 şi 18,79. Criteriul Reynolds s-a calculat cu relaţia:

$$\mathrm{Re} = \frac{4\,M_{vT}}{\nu\,B} = \frac{4\,M_{vT}\,\rho}{\eta\,B} \tag{9}$$

în care M_{vT} este debitul volumic total. Valorile mărimilor: η, ρ şi ale raportului M_{vT}/B la temperaturile la care s-au efectuat determinările experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru aprecierea erorilor experimentale, s-au efectuat măsurători de grosime în zona fără valuri, la 10 cm de la capătul de intrare (pentru a se evita influenţa unor eventuale efecte de intrare), care au fost comparate cu grosimile, h'_{ot}, calculate din relaţia Nusselt. Grosimile măsurate, h'_{oe}, cele teoretice, h'_{ot}, precum şi eroarea relativă, ε, sînt prezentate în tabelul 1. Eroarea relativă s-a calculat cu relaţia:

$$\varepsilon = \frac{h'_{ot} - h'_{oe}}{h'_{oe}}\,100 \tag{10}$$

Analizînd valorile erorilor relative din tabelul 1, se constată o precizie foarte bună a măsurătorilor experimentale asupra grosimii filmului.

Ca şi în cazul unor determinări similare, prezentate în literatura de specialitate [1, 11], curbele care dau variaţia frecvenţei pe grosimea filmului prezintă, la

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE GLICERINEI ȘI GROSIMEA FILMULUI ÎN ZONA FĂRĂ VALURI, PENTRU TREI DEBITE DE CURGERE

M_{vT}/B, m²/sm	T, °C	η, Ns/m²	ρ, kg/m³	Re	h'_{ot}, mm	$\pm h'_{oe}$, mm	ε, %
$3{,}2637 \cdot 10^{-4}$	25,2	$144{,}83 \cdot 10^{-3}$	1227,4	11,06	2,27	2,26	−0,6
$4{,}1531 \cdot 10^{-4}$	26,9	$128{,}08 \cdot 10^{-3}$	1226,4	15,90	2,36	2,39	−0,9
$5{,}1384 \cdot 10^{-4}$	26,2	$134{,}15 \cdot 10^{-3}$	1226,9	18,79	2,52	2,60	2,8

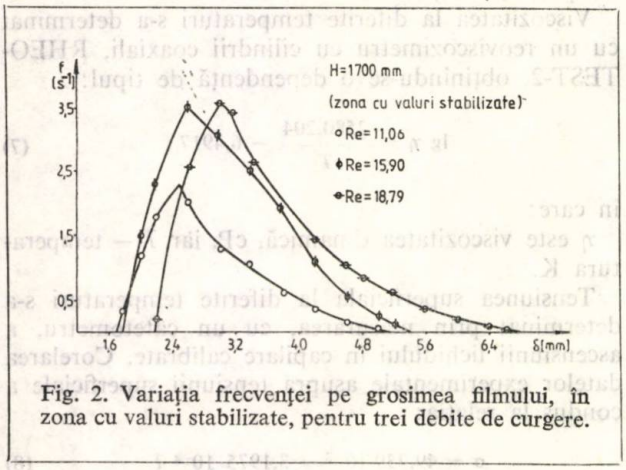


Fig. 2. Variația frecvenței pe grosimea filmului, în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite de curgere.

o anumită distanță de la perete, un maxim. O parte din rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în figurile 2 și 3. Grosimile minime și maxime ale filmului sînt date de intersecțiile acestor curbe cu abscisa. Variațiile grosimilor minime și maxime pe direcția de curgere sînt prezentate, pentru cele trei debite, în figurile 4—6, de unde se poate constata că variația cea mai accentuată a grosimilor, în special a grosimii maxime, are loc în zona cu valuri periodice, iar în zona cu valuri stabilizate acestea rămîn, practic, constante.

Deoarece dimensiunile, viteza și frecvența picăturilor, în zona cu valuri stabilizate, variază între anumite limite, valorile mărimilor A și α din relația (4) se vor considera ca valori medii statistice ale măsurătorilor experimentale. Folosind tehnica cinematografică, s-au efectuat măsurători ale vitezei picăturilor, frecvenței și dimensiunii lor, determinîndu-se distribuția statistică a acestor mărimi și valorile lor medii statistice. Dimensiunea picăturilor s-a exprimat prin lățimea lor, l, mărime care se poate măsura de pe proiecțiile fotogramelor.

Prelucrarea unui număr foarte mare de fotograme, cadru cu cadru, a permis și stabilirea unei corelații între viteza cu care se deplasează picăturile pe suprafața substratului neted și lățimea acestora, obținîndu-se:

$$v_p = 0{,}04906\, l^{0{,}82807} \quad (r = 0{,}985) \qquad (11)$$

Expresia dată de relația (11) s-a stabilit prin analiza de regresie a unui volum mare de măsurători efectuate

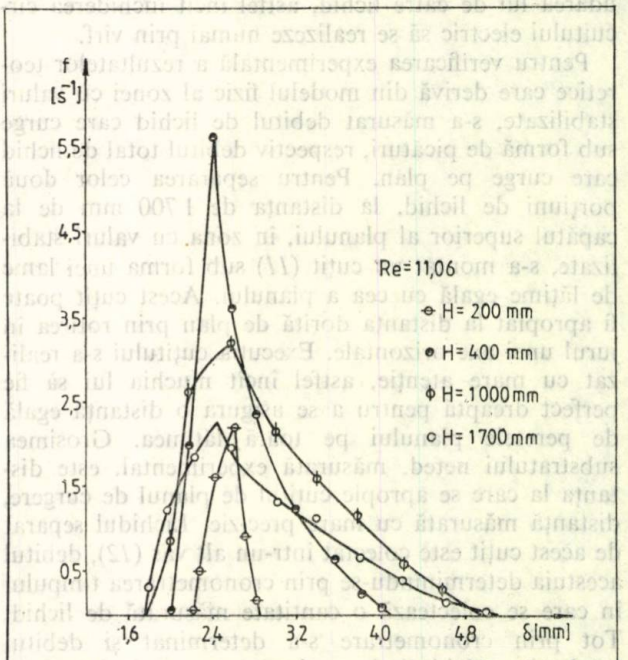


Fig. 3. Variația frecvenței pe grosimea filmului la patru distanțe de la capătul superior al planului, pentru Re = 11,06

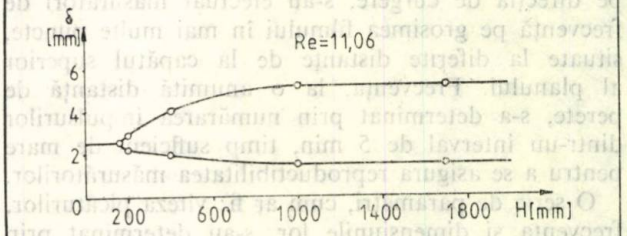


Fig. 4. Variația grosimilor minime și maxime în lungul planului, pentru Re = 11,06

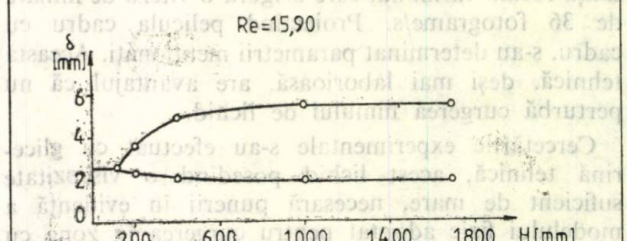


Fig. 5. Variația grosimilor minime și maxime în lungul planului, pentru Re = 15,90

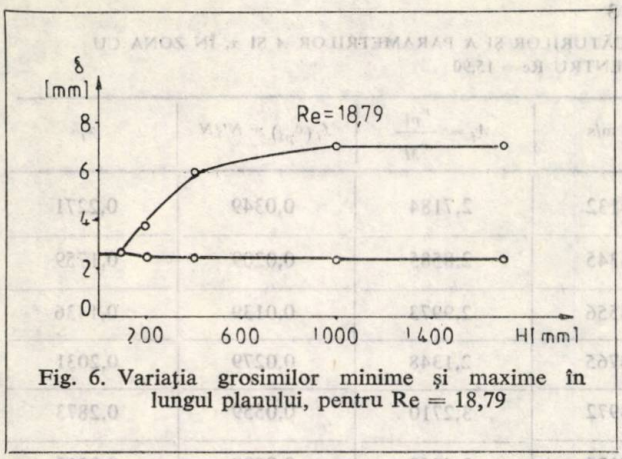


Fig. 6. Variația grosimilor minime și maxime în lungul planului, pentru Re = 18,79

pe proiecțiile peliculei, constatîndu-se că pentru același lichid viteza nu depinde de debitul total de pe plan, ci numai de dimensiunile picăturilor. În paranteză s-a indicat valoarea coeficientului de corelație, valoare care indică faptul că relația (11) corelează foarte bine datele experimentale.

Determinînd frecvența picăturilor de o anumită dimensiune (deci implicit de o anumită viteză), s-au calculat valorile medii statistice ale parametrilor A și α din relația (4). Rezultatele măsurătorilor și calculelor sînt prezentate în tabelele 2—4. În aceste tabele, N', reprezintă numărul picăturilor de o anumită lățime, iar N este numărul total de picături măsurate, pentru timpul de filmare, t. Prin urmare, raportul $f_i(v_p) = N'/N$, reprezintă frecvența de apariție a picăturilor cu lățimea l_i (respectiv cu viteza v_{pi}) și este utilizat pentru calculul valorilor medii statistice ale amplitudinii adimensionale, A, și ale parametrului α cu relațiile:

$$A = \sum A_i f_i(v_{pi}) \tag{12}$$

și:

$$\alpha = \sum \alpha_i f_i(v_{pi}) \tag{13}$$

Valorile calculate ale lui A și α cu relațiile (12) și (13) și cu datele din tabelele 2—4, pentru cele trei valori ale debitului, sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE MEDII STATISTICE ALE PARAMETRILOR A ȘI α

Re	A	α
11,06	4,3305	0,3179
15,90	4,0532	0,3832
18,79	3,7824	0,4202

Datele din tabel s-au utilizat pentru calculul vitezei medii în substratul neted perturbat, $\bar{v}$. Viteza medie în stratul neted neperturbat, v_0, s-a calculat din relația lui Nusselt [3]. După calcularea vitezei, $\bar{v}$, s-a calculat debitul volumic teoretic în substratul per-

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA DIMENSIUNILOR, FRECVENȚELOR, VITEZELOR PICĂTURILOR ȘI A PARAMETRILOR A ȘI α, ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE, PENTRU Re = 11,06

l_i, mm	$f_i = N'/t$, s^{-1}	f_i', $s^{-1}\,m^{-1}$	v_{pi}, m/s	$A_i = \frac{v_{pi}}{v_M}$	$f_i(v_{pi}) = N'/N$	α_i
12,29	0,9626	3,2085	0,3917	3,2614	0,0335	0,1924
13,11	1,5401	5,1336	0,4132	3,4404	0,0536	0,2434
13,93	0,7703	2,5668	0,4345	3,6178	0,0268	0,1721
14,75	1,9251	6,4171	0,4556	3,7935	0,0671	0,2721
15,57	2,1176	7,0588	0,4765	3,9675	0,0738	0,2854
16,39	4,4278	14,7593	0,4972	4,1398	0,1543	0,4127
17,21	3,0802	10,2673	0,5177	4,3501	0,1073	0,3443
18,03	2,8877	9,6256	0,5380	4,4796	0,1006	0,3333
18,85	3,2727	10,9090	0,5582	4,5795	0,1140	0,3548
19,67	3,0802	10,2673	0,5782	4,8143	0,1073	0,3442
20,49	3,0802	10,2673	0,5981	4,9800	0,1073	0,3442
21,31	0,1925	0,6417	0,6179	5,1448	0,00671	0,0860
22,13	0,3850	1,2834	0,6375	5,3080	0,0134	0,1217
22,95	0,3850	1,2834	0,6570	5,4704	0,0134	0,1217
23,77	0,3850	1,2834	0,6764	5,6319	0,0134	0,1217
24,59	0,1925	0,6417	0,6957	5,7926	0,0067	0,0860

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA DIMENSIUNILOR, FRECVENȚELOR, VITEZEI PICĂTURILOR ȘI A PARAMETRILOR A ȘI α, ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE, PENTRU Re = 15,90

l_i, mm	$f_i = N'/t$, s^{-1}	f_i', $s^{-1}\,m^{-1}$	v_{pi}, m/s	$A_i = \frac{v_{pi}}{v_M}$	$f_i(v_{pi}) = N'/N$	α_i
13,11	1,0588	3,5294	0,4132	2,7184	0,0349	0,2271
13,93	0,6352	2,1176	0,4345	2,8585	0,0209	0,1759
14,75	0,4235	1,4117	0,4556	2,9973	0,0139	0,1436
15,57	0,8470	2,8235	0,4765	2,1348	0,0279	0,2031
16,39	1,6941	5,6470	0,4972	3,2710	0,0559	0,2873
17,21	2,1176	7,0588	0,5177	3,4059	0,0699	0,3212
18,03	4,4470	14,8235	0,5380	3,5394	0,1468	0,4655
18,85	2,3294	7,7647	0,5582	3,6723	0,0769	0,3369
19,67	4,0235	13,4117	0,5782	3,8039	0,1328	0,4428
20,49	5,0823	16,9410	0,5981	3,9348	0,1678	0,4976
21,31	1,9058	6,3529	0,6179	4,0651	0,0629	0,3047
22,13	0,6352	2,1176	0,6375	4,1940	0,0209	0,1759
22,95	2,5411	8,4704	0,6570	4,3223	0,0839	0,3519
23,77	1,2705	4,2352	0,6764	4,4500	0,0419	0,2488
24,59	2,1176	7,0586	0,6957	4,5769	0,0629	0,3212
25,40	0,6352	2,1176	0,7146	4,7013	0,0209	0,1759
26,22	0,4235	1,4117	0,7336	4,8263	0,0138	0,1436

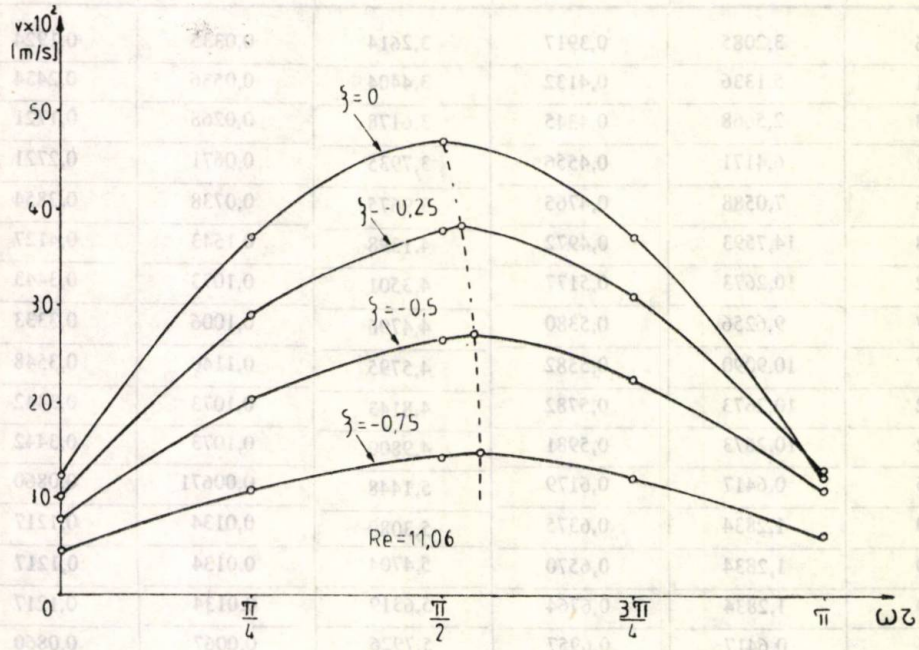


Fig. 7. Variația vitezelor în substratul perturbat în funcție de grupul adimensional $\omega\tau$, la diferite adîncimi, pentru Re = 11,06.

Tabelul 4

DISTRIBUȚIA DIMENSIUNILOR, FRECVENȚELOR, VITEZEI PICĂTURILOR ȘI A PARAMETRILOR A ȘI α, ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE, PENTRU Re = 18,79

l_i, mm	$f_i = N'/t$, s^{-1}	f_i', $s^{-1}\,m^{-1}$	v_{pi}, m/s	$A_i = \frac{v_{pi}}{v_M}$	$f_i(v_{pi}) = N'/N$	α_i
13,11	2,1744	7,2483	0,4132	2,3083	0,05294	0,3534
13,93	1,2080	4,0268	0,4345	2,4273	0,02941	0,2634
14,75	2,1744	7,2483	0,4556	2,5452	0,05294	0,3534
15,57	2,6577	8,8590	0,4765	2,6620	0,06470	0,3908
16,39	4,1073	13,6912	0,4972	2,7776	0,10000	0,4858
17,21	1,6912	5,6375	0,5177	2,8921	0,04117	0,3117
18,03	4,1073	13,6912	0,5380	3,0055	0,10000	0,4858
18,85	3,6241	12,0805	0,5582	3,1184	0,08823	0,4563
19,67	2,8993	9,6644	0,5782	3,2301	0,07058	0,4081
20,49	2,6577	8,8590	0,5981	3,3413	0,06470	0,3908
21,31	0,9664	3,2214	0,6179	3,4519	0,02352	0,2356
22,13	2,1744	7,2483	0,6375	3,5614	0,05294	0,3534
22,95	2,8993	9,6644	0,6570	3,6703	0,07058	0,4081
23,47	1,9328	6,4429	0,6764	3,7787	0,04705	0,3332
24,59	1,4496	4,8322	0,6957	3,8865	0,03529	0,2886
25,40	0,4832	1,6107	0,7146	3,9921	0,01176	0,1666
26,22	2,8993	9,6644	0,7336	4,0983	0,07058	0,4081
27,04	1,2080	4,0268	0,7526	4,2044	0,02941	0,2634
27,86	0,9664	3,2214	0,7714	4,3094	0,02352	0,2356
28,68	0,7248	2,4161	0,7902	4,4145	0,01764	0,2040
29,50	1,2080	4,0268	0,8089	4,5189	0,02941	0,2634
30,32	0,9664	3,2214	0,8274	4,6223	0,02352	0,2356
31,14	0,4832	1,6107	0,8459	4,7256	0,01176	0,1666
31,96	0,7248	2,4161	0,8613	4,8284	0,01764	0,2040

turbat, M_v, cu relația (5). Grosimea teoretică a substratului, h_0, necesară în relația (5), s-a calculat cu relația propusă de Soroka și Tallmadge [8]:

$$Ca = 1{,}09\, D^{3/2} + D^2 \tag{14}$$

în care Ca este criteriul capilarității, definit prin relația:

$$Ca = \frac{v_p \eta}{\sigma} \tag{15}$$

iar D este grosimea adimensională a substratului, dată de relația:

$$D = h_0 \left(\frac{\rho g}{\sigma}\right)^{1/2} \tag{16}$$

Valoarea medie statistică a vitezei picăturilor s-a calculat cu relația:

$$v_p = \sum v_{pi} f_i (v_{pi}) \tag{17}$$

folosind datele din tabelele 2—4.

Tabelul 6

PARAMETRII ŞI REZULTATELE CALCULULUI TEORETIC AL GROSIMII SUBSTRATULUI

Re	T, °C	τ, N/m	v_p, m/s	Ca	h_{ce}, mm	h_{ot}, mm	ε, %
11,06	25,2	$41,68 \cdot 10^{-3}$	0,520	1,8067	1,70	1,71	0,6
15,90	26,9	$41,13 \cdot 10^{-3}$	0,616	1,9182	1,80	1,76	−2,2
18,79	26,2	$41,36 \cdot 10^{-3}$	0,677	2,1958	2,00	1,91	−4,8

Valorile necesare rezolvării ecuației (14) sînt prezentate în tabelul 6. Ecuația (14) s-a rezolvat prin metoda numerică Newton-Raphson, cu ajutorul unui calculator electronic Felix C-256. Soluția inițială în metoda numerică s-a considerat valoarea lui D calculată cu valoarea experimentală h_{oe}, a grosimii substratului. Rezultatele şi eroarea relativă sînt prezentate tot în tabelul 6.

După calculul grosimii teoretice s-a calculat debitul teoretic în substratul perturbat. Rezultatele obținute şi compararea valorilor calculate cu cele experimentale sînt date în tabelul 7.

Tabelul 7

VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A MODELULUI CURGERII ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE

Re	$\frac{\bar{v}}{v_0}$	M_t (din ec. 5), m³/s	M_{ve}, m³/s	ε, %
11,06	2,377	$9,7625 \cdot 10^{-5}$	$8,3896 \cdot 10^{-5}$	−14,06
15,90	2,289	$1,2244 \cdot 10^{-4}$	$1,0821 \cdot 10^{-4}$	−11,62
18,79	2,202	$1,5019 \cdot 10^{-4}$	$1,3504 \cdot 10^{-4}$	−10,08

Examinînd rezultatele verificării modelului propus pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate, din tabelul 7, se constată că acesta descrie bine curgerea în substrat. Diferențele dintre valorile experimentale şi cele teoretice pot fi explicate prin eventualele erori experimentale, în special, la măsurarea dimensiunii picăturilor.

Datele obținute pentru parametrii A şi α se pot utiliza şi la studiul variației vitezelor în interiorul substratului neted. Pentru un singur debit, corespunzător numărului Re = 11,06, în figura 7 se prezintă curbele care dau variația vitezelor în substrat. În figura 8 sînt prezentate curbele de variație a vitezei în funcție de adîncime, pentru diferite valori ale grupului adimensional $\omega\tau$. Aşa cum s-a evidențiat în lucrarea [3] şi cum rezultă din reprezentările din figurile 7 şi 8, profilul semiparabolic, unanim acceptat pînă în prezent pentru distribuția vitezelor în filme subțiri netede, nu se mai păstrează în toate momentele curgerii, vitezele avînd în unele momente valoarea maximă în interiorul substratului. Cauza modificării distribuției parabolice o constituie existența unui defazaj între oscilațiile vitezei la suprafața liberă a substratului (cauzate de deplasarea periodică a picăturilor pe substrat) şi cele din interiorul lui. Aşa cum s-a arătat, adîncimea la care viteza prezintă un maxim în interiorul substratului, pentru o valoare fixată a grupului adimensional $\omega\tau$, este dată de soluția ecuației:

$$\left.\frac{dv_x}{d\xi}\right|_{\omega\tau = \text{const.}} = 0 \qquad (18)$$

iar adîncimea de la suprafața substratului de la care viteza este mai mare decît viteza la suprafața liberă se determină prin rezolvarea unor inecuații de forma generală:

$$\left.v_x\right|_{\omega\tau = \text{const.}} \geqslant \left.v_x\right|_{\substack{\xi = 0 \\ \omega\tau = \text{const.}}} \qquad (19)$$

Rezolvarea unor ecuații de tipul celor date de relația (18) şi a unor inecuații de tipul celor date de relația (19) vor fi exemplificate în continuare pentru o singură valoare a debitului, la $\omega\tau = \pi$. Dacă $\omega\tau = \pi$, ecuația (1) devine:

$$v_x = v_0 \left[\frac{3}{2}(1 - \xi^2) - A \cdot b(\xi)\right] \qquad (20)$$

Pentru simplificare se notează cu:

$$k_1 = \frac{\cos\alpha \operatorname{sh}\alpha}{\sin^2\alpha + \operatorname{sh}^2\alpha} \qquad (21)$$

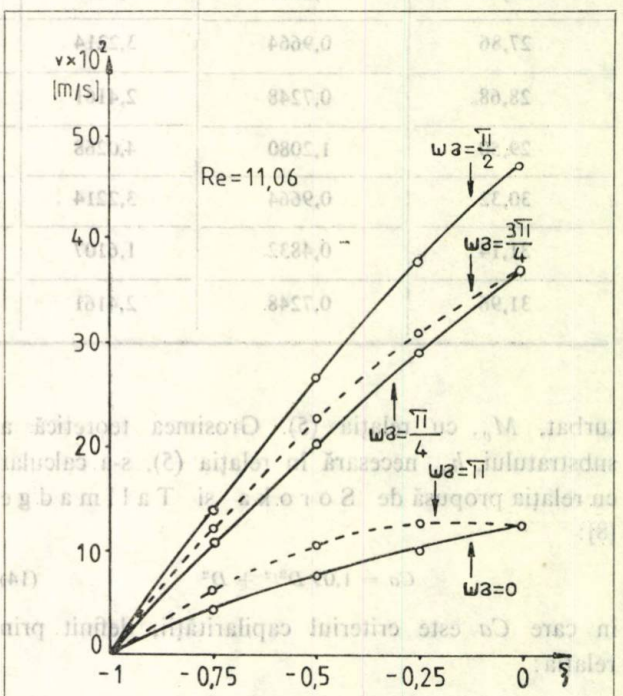


Fig. 8. Variația vitezelor în substratul perturbat în funcție de adîncime la $\omega\tau$ diferiți, pentru Re = 11,06.

şi cu:

$$k_2 = \frac{\sin\alpha \cdot \operatorname{ch}\alpha}{\sin^2\alpha + \operatorname{sh}^2\alpha} \qquad (22)$$

Deci, $b(\xi)$ din ecuaţia (20) se scrie în forma:

$$b(\xi) = k_1 \sin\alpha(1+\xi)\operatorname{ch}\alpha(1+\xi) - \\ - k_2 \cos\alpha(1+\xi)\operatorname{sh}\alpha(1+\xi) \qquad (23)$$

iar expresia ecuaţiei (18), pentru $\omega\tau = \pi$, devine:

$$\xi + \frac{1}{3} A\alpha[(k_1 - k_2)\cos\alpha(1+\xi)\operatorname{ch}\alpha(1+\xi) + \\ + (k_1 + k_2)\sin\alpha(1+\xi)\operatorname{sh}\alpha(1+\xi)] = 0 \qquad (24)$$

Pentru Re = 11,06, $A = 4{,}3305$ şi $\alpha = 0{,}3179$, ecuaţia (24) s-a rezolvat prin metoda numerică Newton-Raphson, găsindu-se $\xi = -0{,}075925$.

Tot pentru $\omega\tau = \pi$, inecuaţia (19) are forma:

$$v_0\left[\frac{3}{2}(1-\xi^2) - A\,b(\xi)\right] \geqslant \frac{3}{2} v_0 \qquad (25)$$

sau, ţinînd cont de relaţia (23), relaţia (25) devine:

$$\xi^2 + \frac{2}{3} A[k_1 \sin\alpha(1+\xi)\operatorname{ch}\alpha(1+\xi) - \\ - k_2 \cos\alpha(1+\xi)\operatorname{sh}\alpha(1+\xi)] \leqslant 0 \qquad (26)$$

Ecuaţia ataşată inecuaţiei (26) este:

$$\xi^2 + \frac{2}{3} A[k_1 \sin\alpha(1+\xi)\operatorname{ch}\alpha(1+\xi) - \\ - k_2 \cos\alpha(1+\xi)\operatorname{sh}\alpha(1+\xi)] = 0 \qquad (27)$$

care s-a rezolvat prin metoda Newton-Raphson, obţinîndu-se:
$\xi = -0{,}152283$, iar soluţia inecuaţiei (26) este

$$\xi \geqslant -0{,}152283.$$

Prin urmare, la $\omega\tau = \pi$, pentru $\xi \geqslant -0{,}152283$, viteza în interiorul substratului devine mai mare decît la suprafaţa liberă a acestuia, aceasta avînd valoarea maximă la distanţa $\xi = -0{,}075925$. În mod analog se pot rezolva ecuaţia (18) şi inecuaţia (19) şi la alte valori ale grupului $\omega\tau$, pentru valori date ale parametrilor A şi α.

Concluzii

Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate de pe suprafaţa unui film descendent s-a verificat modelul matematic propus într-o lucrare anterioară [3], prin compararea valorilor teoretice ale debitului în substratul neted perturbat cu valorile măsurate experimental. Rezultatele obţinute permit să se considere că modelul propus descrie bine curgerea în substratul neted perturbat.

Profilul semiparabolic al vitezelor, stabilit pentru filme netede neperturbate, nu se mai păstrează în toate momentele curgerii, aşa cum rezultă din funcţia care dă distribuţia vitezelor în substratul perturbat. Cu ajutorul acestei funcţii se poate trasa variaţia vitezelor în interiorul substratului perturbat de depla-

sare a picăturilor, la diferite adîncimi în diverse momente ale acţiunii picăturilor. S-a determinat, pentru un debit şi un timp fixat, adîncimea la care viteza este maximă şi adîncimea de la care viteza în interiorul substratului devine mai mare decît viteza la suprafaţa liberă a acestuia.

Notaţii

$A = v_p/v_M$ — amplitudinea adimensională a oscilaţiilor de viteză la suprafaţa liberă a substratului
B — lăţimea planului de curgere, m
$Ca = v_p\eta/\sigma$ — criteriul capilarităţii
$D = h_0\left(\frac{\rho g}{\sigma}\right)^{1/2}$ — grosimea adimensională a substratului neted
f — frecvenţa picăturilor, s^{-1}
g — constanta acceleraţiei gravitaţionale, m/s^2
h_0 — grosimea substratului în zona cu valuri stabilizate, m
h_0' — grosimea filmului în zona fără valuri, m
l — lăţimea picăturilor, mm
M_v — debitul volumic în substrat, m^3/s
M_{vT} — debitul volumic total, m^3/s
r — coeficientul de corelaţie liniară
t — timpul dimensional, s
T — temperatura, °C sau K
$v_0 = gh_0^2/3\nu$ — viteza medie în substratul neted neperturbat, m/s
$\bar{v}$ — viteza medie în substratul neted perturbat, m/s
$v_M = \frac{3}{2}v_0$ — viteza la suprafaţa liberă a substratului neted neperturbat, m/s
v_p — valoarea medie statistică a vitezei picăturilor, m/s
δ — coordonată perpendiculară pe direcţia de curgere
ε — eroarea relativă, %
η — viscozitatea dinamică, cP sau Ns/m^2
$\nu = \eta/\rho$ — viscozitatea cinematică, m^2/s
$\xi = y/h_0$ — coordonată adimensională
ρ — densitatea, kg/m^3
σ — tensiunea superficială, N/m
$\tau = \nu/th_0^2$ — timpul adimensional
$\omega = \pi f' Bh_0^2/\nu$ — frecvenţa adimensională

indici:

e — experimental
t — teoretic

Bibliografie

1. TUDOSE R. Z. şi NĂFORNIŢĂ, C., Rev. Roum. Chim., 25, 1980, p. 155.
2. VITAN, F. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Polit. Iaşi, XXVIII, 1982, p. 75.
3. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Rev. Chim., (Bucureşti), 37, nr. 2, 1986, p. 132.
4. CHU, K. J. şi DUKLER, A. E., A.I. Ch. E., J., 20, 1974, p. 695.
5. GUTFINGER, C. şi TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E., J., 10, 1964, p. 774.
6. WHITE, D. A. şi TALLMADGE, J. A., Chem. Eng. Sci., 20, 1965, p. 33.
7. GROENVELD, P. şi VAN DORTMOND, R. A., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 1571.
8. SOROKA, A. J. şi TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E., J., 17, 1971, p. 505.
9. TALLMADGE, J.A., A.I.Ch.E., J., 17, 1971, p. 760.
10. LANG, K. C. şi TALLMADGE, J. A., Ind. Eng. Chem., Fundam., 10, 1971, p. 648.
11. IBĂNESCU, I., Teza de doctorat, Institutul Politehnic-Iaşi, 1976.

Intrat în redacţie: 10.VIII.1984

WOJCIECH GURGACZ
VASILE MARINOIU

Rezultate și observații asupra dinamicii proceselor de fracționare

C.Z.: 66.048.37: 547.31.3.3

Lucrarea prezintă rezultate și observații privind simularea dinamicii proceselor de fracționare, cu exemplificare la separarea propenei de chimizare. Rezultatele obținute se aplică la stabilirea celei mai convenabile metode de integrare a sistemelor de ecuații diferențiale asociate și reducerea acestor modele și la îmbunătățirea performanțelor lor.

The work presents the results obtained regarding the simulation of the dynamics of the fractioning processes. The propene separation was used as an example. The results are applied to the finding of the best method for the integration of the associated differential equations and to the reduction of these models and improvement of their performances.

Работа содержит результаты и наблюдения авторов по симулированию динамики процессов фракционирования на примере разделения пропена для химизации. Полученные результаты относятся к установлению наиболее выгодного метода интегрирования систем ассоциированных дифференциальных уравнений и проблематике как сокращения этих моделей, так и их эффективности.

Începutul studiului dinamicii proceselor de fracționare cu aplicație directă la cele industriale, se situează în anii 1958—1960, primele rezultate fiind obținute de Rosenbrock și colaboratorii săi [6]. Cu toate că rezultatele investigațiilor obținute în cei peste 20 de ani sînt importante, continuă să existe dificultăți în tratarea dinamicii proceselor de fracționare industriale. Aceste dificultăți se datoresc dimensiunilor mari și foarte mari ale modelelor matematice asociate, neliniarității acestora și efortului de calcul exagerat de mare. Efortul mare de calcul își are originea în faptul că, deși evoluția în timp a stării proceselor de fracționare este foarte lentă (inerție mare), structura elementelor interne ale coloanelor impune pași de integrare extrem de mici.

În această lucrare se prezintă unele rezultate și observații ale autorilor în legătură cu aspectele subliniate.

Prezentarea modelului utilizat pentru simularea dinamicii coloanelor

Simularea dinamicii unei coloane de fracționare presupune cunoașterea în prealabil a stării staționare în raport cu care urmează a se efectua investigațiile. O asemenea stare staționară se determină fie experimental, fie cu ajutorul unui model matematic. În lucrare au fost obținute stări staționare cu ajutorul unui model matematic alcătuit din:

— sistemul ecuațiilor de bilanț de masă:

$$V_{j+1} + L_{j-1} + F_j = V_j + L_j \qquad j = 1, 2, \ldots, n; \quad (1)$$

— c sisteme de bilanț pe component:

$$V_{j+1}\, y_{i,j+1} + L_{j-1}\, x_{i,j-1} + F_j\, x_{Fij} = V_j\, y_{ij} + L_j\, x_{ij},$$
$$i = 1, 2, \ldots, c; \; j = 1, 2, \ldots, n; \quad (2)$$

— sistemul de ecuații pentru bilanțul termic:

$$V_{j+1}\, H_{j+1} + L_{j-1}\, h_{j-1} + F_j\, h_{Fj} = V_j\, H_j + L_j\, h_j + Q_j$$
$$j = 1, 2, \ldots, n; \quad (3)$$

— c sisteme de ecuații de echilibru:

$$y_{ij} = K_{ij}\, x_{ij} \qquad i = 1, 2, \ldots, c; \; j = 1, 2, \ldots, n. \quad (4)$$

Aplicînd una dintre metodele de rezolvare a sistemelor (1)—(4) se obține starea coloanei în regim staționar [7].

Pentru descrierea regimului dinamic al coloanei din figura 1 se folosește frecvent modelul matematic alcătuit din:

$$U_j \frac{dx_{ij}}{dt} = V_{j+1}\, y_{i,j+1} + L_{j-1}\, x_{i,j-1} + F_j\, x_{Fij} - V_j\, y_{ij} -$$
$$- L_j\, x_{ij}, \quad i = 1, 2, \ldots, c; \; j = 1, 2, \ldots, n, \quad (5)$$

Ing. WOJCIECH GURGACZ, Republica Populară Polonă.
Dr. ing. VASILE MARINOIU, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

la care se adaugă sistemele (1) şi (4), model care se bazează pe ipotezele prezentate în lucrarea [7]. Se obţine astfel sistemul:

$$U_j \frac{dx_{ij}}{dt} = V_{j+1}\, y_{i,j+1} + L_{j-1}\, x_{i,j-1}\, F_j\, x_{Fij} - V_j\, y_{i,j} - L_j\, x_{ij},\ i = 1, 2, \ldots, c;\ j = 1, 2, \ldots, n;$$

$$V_{j+1} + L_{j-1} + F_j = V_j + L_j \quad j = 1, 2, \ldots, n;$$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad i = 1, 2, \ldots, c;\ j = 1, 2, \ldots, n. \qquad (6)$$

Pe baza acestor modele matematice a fost alcătuit un sistem de programe care tratează în mod unitar statica şi dinamica proceselor de fracţionare.

Ca exemplu s-a ales o coloană de separare a propenei de chimizare, ale cărei caracteristici principale sînt prezentate în tabelul 1. A soluţiona sistemul (6)

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLOANEI DE SEPARARE PROPAN-PROPILENĂ

Caracteristica		Valoare
Numărul de talere practice		90
Numărul de talere teoretice		72
Debitul de alimentare		160 kmol/h
Compoziţia alimentării fr. mol.	C_3'	0,7
	C_3	0,3
Presiunea		1,95 MPa
Temperatura în separator		321,7 K
Temperatura la vîrf		322,4 K
Debit de produs de vîrf		121 kmol/h
Compoziţia distilatului fr. mol.	C_3'	0,90
Debitul de reflux		1222 kmol/h
Temperatura la bază		331,4 K
Debitul de produs din bază		39 kmol/h
Compoziţia produsului din bază	C_3'	0,08

înseamnă a determina mărimile $x_j(t)$, $t > 0$, $j = 1, \ldots, n$, care reprezintă concentraţiile propenei pe cele n talere atunci cînd se modifică valorile perturbaţiilor sau comenzilor.

Selectarea metodei de integrare

Utilizînd modelul matematic (6) pentru descrierea dinamicii unei coloane de fracţionare, se obţin sisteme cu un număr mare şi foarte mare de ecuaţii diferenţiale. De exemplu, pentru coloana de separare a propenei, ale cărei date sînt prezentate în tabelul 1, comportarea dinamică este descrisă de un sistem cu 72 ecuaţii diferenţiale.

Deoarece modelul matematic alcătuit din sistemul (6) este neliniar, calculul regimului dinamic al coloanelor de fracţionare se poate face numai cu ajutorul tehnicii de calcul numerice. Restricţiile datorate stabilităţii numerice a soluţiei sistemului (6) impun paşi mici de integrare. Deoarece durata regimului tranzitoriu pentru procesele de fracţionare industriale este de ordinul orelor şi zecilor de ore, integrarea sistemului (6) cu paşi mici conduce la un efort de calcul substanţial, concretizat prin durate de execuţii foarte mari. În aceste condiţii prezintă un interes aparte selectarea acelei metode de integrare care, în condiţiile unei precizii de calcul impuse, să asigure un timp de execuţie cît mai mic.

Dintre metodele utilizate curent pentru integrarea sistemului (6) fac parte: algoritmul Euler, Adams-Bashforth şu Runge-Kutta.

Algoritmul de integrare Euler:

$$x_{i+1} = x_i + h\, x_i' \qquad (7)$$

avînd eroarea de trunchiere:

$$\delta = \frac{1}{2} x''(\xi)\, h^2 \qquad (8)$$

este cel mai puţin exact. Avantajul acestui algoritm constă în aceea că valoarea derivatei x' se calculează o singură dată pentru fiecare pas.

Algoritmul Runge-Kutta de ordinul IV:

$$x_{i+1} = x_i + (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)/6$$

$$K_1 = h\, x'(t_i,\ x_i)$$

$$K_2 = h\, x'\left(t_i + \frac{1}{2}h,\ x_i + \frac{1}{2}K_1\right) \qquad (9)$$

$$K_3 = h\, x'\left(t_i + \frac{1}{2}h,\ x_i + \frac{1}{2}K_2\right)$$

$$K_4 = h\, x'(t_i + h,\ x_i + K_3),$$

avînd eroarea de trunchiere care depinde de h^5, prezintă o precizie net superioară faţă de algoritmul Euler. După cum se observă, însă, din relaţiile (9) acest algoritm are un mare dezavantaj, şi anume calculul de patru ori al derivatei x' pentru fiecare pas de integrare [1].

Algoritmul Adams-Bashforth de ordinul IV:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{h}{24}\left(55x_i' - 59x_{i-1}' + 37x_{i-2}' - 9x_{i-3}'\right) \qquad (10)$$

cu eroarea de trunchiere:

$$\delta = \frac{251}{720} x^{(V)}(\xi)\, h^5 \qquad (11)$$

prezintă avantajul unei precizii comparabile cu aceea a algoritmului Runge-Kutta de ordinul IV, eroarea de trunchiere a acestuia, aşa cum arată relaţia (11), depinzînd tot de h^5.

Integrînd sistemul de ecuaţii diferenţiale (6), cu cele trei metode, se constată, însă, comportarea lor diferită în raport cu mărimea pasului de integrare. În cazul de faţă soluţia sistemului (6) satisface condiţia:

$$x(t \to \infty) \neq \pm\infty \qquad (10)$$

ceea ce înseamnă că matricea de tranziţie asociată are toate valorile proprii cu partea reală negativă. Se demonstrează că valoarea critică a pasului de integrare este determinată de cea mai mică valoare proprie a sistemului, adică aceea care are valoarea cea mai mare pentru $|\mathrm{Re}(\lambda_j)|$. Dacă $\lambda_j \in R-$, $j = 1, \ldots, n$ şi λ_n este cea mai mică valoare proprie, atunci se poate preciza condiţia pentru valoarea pasului critic de integrare peste care o metodă de integrare nu mai este stabilă pentru sistemul de ecuaţii diferenţiale respectiv [3]. Această condiţie este:

$$h\lambda_n \geqslant k \quad (\lambda_n < 0). \qquad (11)$$

Valoarea lui k depinde de metoda de integrare şi pentru cele trei metode menţionate aceasta este:
— pentru metoda Euler: $k = -2$;
— pentru metoda Runge-Kutta: $k \approx -2{,}785$;
— pentru metoda Adams-Bashforth: $k = -0{,}3$.

Valorile lui k pentru cele trei metode indică superioritatea netă a metodei Euler în raport atît cu Adams-Boshforth, la care pasul critic este aproape de şapte ori mai mic, cît şi cu metoda Runge-Kutta, la care pasul poate fi ceva mai mare, dar necesitatea de a calcula derivata de patru ori pentru fiecare pas conduce la o creştere de circa patru ori a timpului de integrare. Pe baza acestor observaţii se pare că, pentru sistemele mari de ecuaţii diferenţiale asociate sistemelor cu inerţii foarte mari, metoda optimă de integrare este metoda cea mai simplă, şi anume Euler. Exemplele din literatură privind utilizarea acestei metode pentru rezolvarea unor asemenea probleme sînt în concordanţă cu această concluzie [2].

Reducerea dimensiunilor modelului matematic

Sistemul de ecuaţii diferenţiale (6) descrie dinamica proceselor de fracţionare industriale, cu numere de talere care pot ajunge pînă la 300, cu o precizie corespunzătoare.

Aşa cum s-a arătat în paragraful anterior, timpul de discretizare este de ordinul a 3—12 s. Pe de altă parte, durata regimurilor tranzitorii la coloanele industriale ia valori cuprinse în intervalul 5—30 h [7]. Aceste elemente conduc la aceea că rezolvarea cu calculatorul a sistemului (6) necesită timp de execuţie foarte mare, uneori prohibitiv. Aceste considerente duc la problema reducerii sistemului de ecuaţii diferenţiale (6) la un număr mic de ecuaţii, pentru care integrarea cu ajutorul calculatorului să se facă în condiţii tehnico-economice avantajoase, adică timp de execuţie scurt şi precizie satisfăcătoare din punctul de vedere al cerinţelor practice pe care trebuie să le deservească modelul.

Deoarece metodele de reducere elaborate pînă în prezent se aplică numai sistemelor de ecuaţii diferenţiate liniare, sistemul neliniar (6) trebuie mai întîi liniarizat [4, 8]. În urma acestei operaţii se obţine sistemul:

$$\dot{x} = Ax + Bu, \tag{12}$$

unde vectorul de stare x reprezintă abateri ale concentraţiilor componentului uşor pe talerele coloanei faţă de starea staţionară.

Din punct de vedere dinamic, sistemul (12) este caracterizat prin spectrul $Sp(A)$, care cuprinde mulţimea valorilor proprii ale matricei A [3]. Pentru reducerea sistemului (12) se utilizează frecvent reducerea modală [5, 8]. Principial această tehnică de reducere constă în caracterizarea dinamicii sistemului numai cu ajutorul anumitor valori din spectrul $Sp(A)$. Practic, aceasta înseamnă că din mulţimea $Sp(A)$ să se păstreze o parte din valorile proprii, celelalte urmînd a fi neglijate. În aceste condiţii, sistemul (12), se înlocuieşte cu sistemul:

$$\dot{x}^* = A^*x^* + B^*u, \tag{13}$$

unde mărimile cu simbolul * se referă la modelul redus.

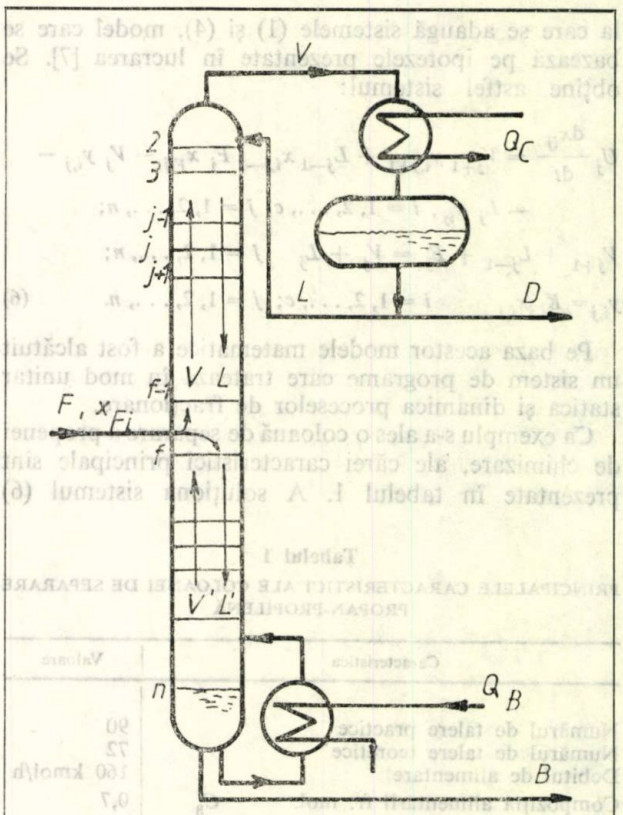


Fig. 1. Structura coloanei de fracţionare investigate.

După cum se observă, reducerea sistemului (12) nu afectează vectorul comandă u. Acest fapt are la bază considerentul practic că pentru coloanele de fracţionare vectorul u are un număr mic de componente. Astfel, pentru coloane cu structura din figura 1, vectorul u are numai două componente, la care nu se poate în nici un caz renunţa.

Cu ajutorul dimensiunii n a vectorului x din ecuaţia (12) şi a dimensiunii m a vectorului x^* din ecuaţia (13), se defineşte coeficient de reducere [8]:

$$\gamma = m/n < 1. \tag{14}$$

Investigaţiile teoretice şi practice au condus la valori ale lui $\gamma \leqslant 0{,}3$.

În activitatea de elaborare a modelului redus apar, printre altele, următoarele probleme:

— care din valorile proprii ale spectrului $Sp(A)$ trebuie păstrate pentru a forma noul sistem;

— care din componentele vectorului x vor alcătui vectorul x^*.

După felul în care se răspunde la aceste întrebări, literatura oferă diferiţi algoritmi de reducere a sistemului (12). În continuare vor fi prezentate succint principalele metode de reducere existente în literatură, însoţite de unele observaţii ale autorilor.

Se ştie că matricea diagonală a valorilor proprii ale lui A satisface condiţia:

$$\Lambda = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{W} \tag{15}$$

unde matricea modală $\mathbf{W}$ a vectorilor proprii trebuie să fie nesingulară, adică $\det(\mathbf{W}) \neq 0$.

Pentru matrice vor fi utilizate notațiile:

$$\mathbf{M}=\left[\begin{array}{c|c}\mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12}\\ \hline \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22}\end{array}\right]=\left[\begin{array}{c}{}^{m}[\mathbf{M}]\\ \hline {}^{n-m}[\mathbf{M}]\end{array}\right]. \tag{16}$$

Cele prezentate în legătură cu vectorii x și x^* permit notația:

$$x=\left[\begin{array}{c}x^*\\ \hline {}^{n-m}x\end{array}\right]. \tag{17}$$

Elementele matricei diagonale Λ se ordonează descrescător după partea reală a elementelor componente:

$$|\operatorname{Re}(\lambda_j)| \leqslant |\operatorname{Re}(\lambda_{j+1})| \quad j=1,2,\ldots,n-1. \tag{18}$$

Ținînd seamă de (16) și (18), matricea Λ este adusă la forma:

$$\Lambda=\left[\begin{array}{c|c}\Lambda_{11} & \mathbf{O}\\ \hline \mathbf{O} & \Lambda_{22}\end{array}\right]. \tag{19}$$

Acea parte a vectorului x care se păstrează în modelul simplificat, adică x^*, este cunoscută sub numele de parte dominantă [5].

Cele mai multe metode de reducere se bazează pe ideea că în sistemul redus trebuie păstrate numai valorile proprii care au cele mai mici module ale părților reale $|\operatorname{Re}(\lambda_j)|$. Acestea vor alcătui matricea Λn. Cu aceste precizări, sistemul (13) poate fi scris sub forma:

$$\left[\begin{array}{c}\dot{x}^*\\ \hline {}^{n-m}\dot{x}\end{array}\right]=\left[\begin{array}{c|c}\mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12}\\ \hline \mathbf{A}_{21} & \mathbf{A}_{22}\end{array}\right]\cdot\left[\begin{array}{c}x^*\\ \hline {}^{n-m}x\end{array}\right]+\left[\begin{array}{c}\mathbf{B}^*\\ \hline {}^{n-m}[\mathbf{B}]\end{array}\right]\cdot u \tag{20}$$

care evidențiază partea dominantă x^*, ce trebuie păstrată, și partea nedominantă, care va fi neglijată.

Pe baza obiectivului de reducere subliniat, dar și a unor ipoteze simplificatoare, în literatură se întîlnesc mai multe formule pentru determinarea matricelor **A** și **B** [5, 8]. Astfel, lui Marshall îi sînt atribuite formulele:

$$\mathbf{A}^*=\mathbf{W}_{11}\Lambda_{11}\mathbf{W}_{11}^{-1}; \tag{21}$$

$$\mathbf{B}^*=\mathbf{B}_{11}-\mathbf{A}_{12}\left[\mathbf{W}_{22}-\mathbf{W}_{21}\mathbf{W}_{11}^{-1}\mathbf{W}_{12}\right]\Lambda_{22}^{-1\ n-m}[\mathbf{W}^{-1}\mathbf{B}] \tag{22}$$

$$\mathbf{B}^*=\mathbf{A}^{*\ m}[\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}], \tag{23}$$

lui Davison și Chaldambera [5,8] formulele:

$$\mathbf{A}^*=\mathbf{A}_{11}+\mathbf{A}_{12}\mathbf{W}_{21}\mathbf{W}_{11}^{-1}; \tag{24}$$

$$\mathbf{B}^*=\mathbf{W}_{11}\ {}^{m}[\mathbf{W}^{-1}\mathbf{B}], \tag{25}$$

iar lui Wilson [5,8]:

$$\mathbf{A}^*=\mathbf{A}_{11}-\mathbf{A}_{12}\,[\mathbf{W}^{-1}]_{22}\,[\mathbf{W}^{-1}]_{21}^{-1}. \tag{26}$$

Cel mai ușor de aplicat sînt formulele (21), (24) și (25), care nu necesită calculul tuturor valorilor proprii ale sistemului. Acest aspect nu este de neglijat, deoarece chiar atunci cînd **A** este o matrice tridiagonală și aplicarea algoritmului *LR* [3] nu este dificilă, calculul tuturor valorilor proprii necesită, totuși, un timp mare de calcul, precizia de calcul scade, iar operarea cu întreaga matrice **W** este greoaie (din cauza dimensiunilor ei).

Formula (21) pentru calculul matricei **A** permite observații directe asupra mărimii valorilor proprii λ_1, $\lambda_2,\ldots,\lambda_m$. După cum s-a observat mai înainte, valoarea pasului de integrare pentru sistemul inițial este dictată de $\operatorname{Re}(\lambda_n)$, adică de valoarea proprie cu cel mai mare modul. Pentru modelul redus, valoarea pasului de integrare este impusă de $\operatorname{Re}(\lambda_m)$. Deoarece $|\operatorname{Re}(\lambda_m)| \ll |\operatorname{Re}(\lambda_n)|$ rezultă că modelul simplificat se poate integra cu un pas h de aproximativ $\operatorname{Re}(\lambda_n)/\operatorname{Re}(\lambda_m)$ ori mai mare, ceea ce se reflectă pozitiv asupra timpului de calcul. În continuare sînt date concrete care evidențiază ordinul de mărime a pasului h pentru sistemul redus față de pasul h al sistemului inițial.

Analiza rezultatelor obținute

Pentru analiza performanțelor modelului redus (la șase ecuații diferențiale) s-a efectuat simularea comportării dinamice a coloanei atît cu modelul redus, cît și cu modelul de referință (6) și s-au comparat rezultatele obținute cu ambele modele la aceeași perturbație.

În figura 2 se prezintă variația concentrațiilor produselor obținute pe la vîrful și baza coloanei, la o modificare treaptă de + 2% a concentrației propenei în alimentare. Se observă, că sensul de variație redat de modelul redus este corect, iar abaterile răspunsurilor obținute cu acesta față de modelul de referință sînt acceptabile:

$$\Delta x_0/x_0=\Delta x_0/0{,}9=0{,}9\times 10^{-3};$$

$$\Delta x_B/(1-x_B)=\Delta x_B/0{,}92=0{,}33\times 10^{-2},$$

pentru $t=800$ min.

În figura 3 este prezentată variația compoziției produsului din vîrf și din bază, la o variație treaptă a debitului de alimentare cu + 2,5%. Se observă că modelul redus redă bine atît variația concentrației propenei la baza coloanei $\Delta x_B/(1-x_B)=\Delta x_B/0{,}92=0{,}16\times 10^{-4}$), cît și variația compoziției produsului din vîrf $\Delta x_0/x_0=\Delta x_0/0{,}9=0{,}19\times 10^{-4}$). La analiza curbelor din figura 3 trebuie ținut seamă că scările de reprezentare sînt diferite pentru cele două curbe.

Atît din investigațiile proprii, cît și din cele indicate în literatură rezultă că modelul redus este acceptabil pentru a fi utilizat la sinteza structurii sistemului de conducere automată a coloanei. Dificultățile în operarea cu modelul redus apar atunci cînd nivelul perturbațiilor pe canalul alimentării depășește o anumită valoare. Un exemplu în acest sens este ilustrat cu ajutorul răspunsurilor din figura 4. Ambele grafice sînt obținute pentru perturbații ale debitului alimentării relativ mari, și anume ∓ 10%. Din figura 4 *a* se

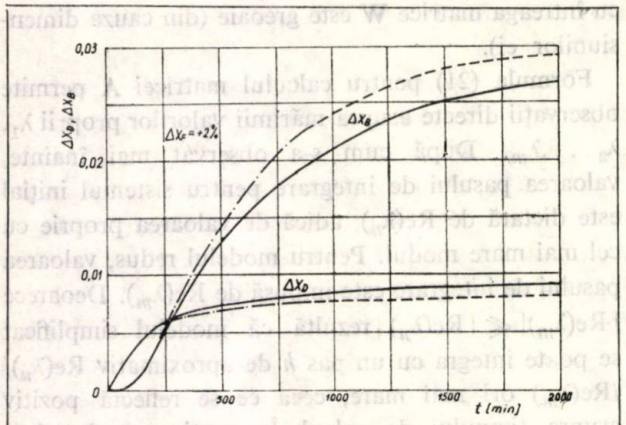


Fig. 2. Evoluţiile în timp ale compoziţiilor produselor din vîrf şi din bază pentru $\Delta x_F = +2\%$:
(— răspunsuri obţinute cu modelul redus; —·— răspunsuri obţinute cu modelul de referinţă; — — — extrapolarea lor).

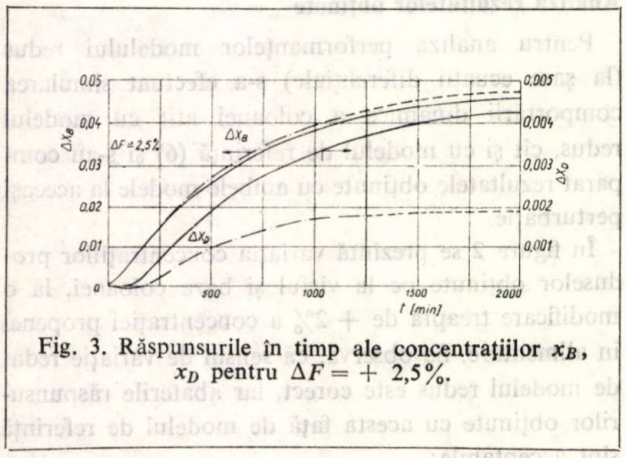


Fig. 3. Răspunsurile în timp ale concentraţiilor x_B, x_D pentru $\Delta F = +2,5\%$.

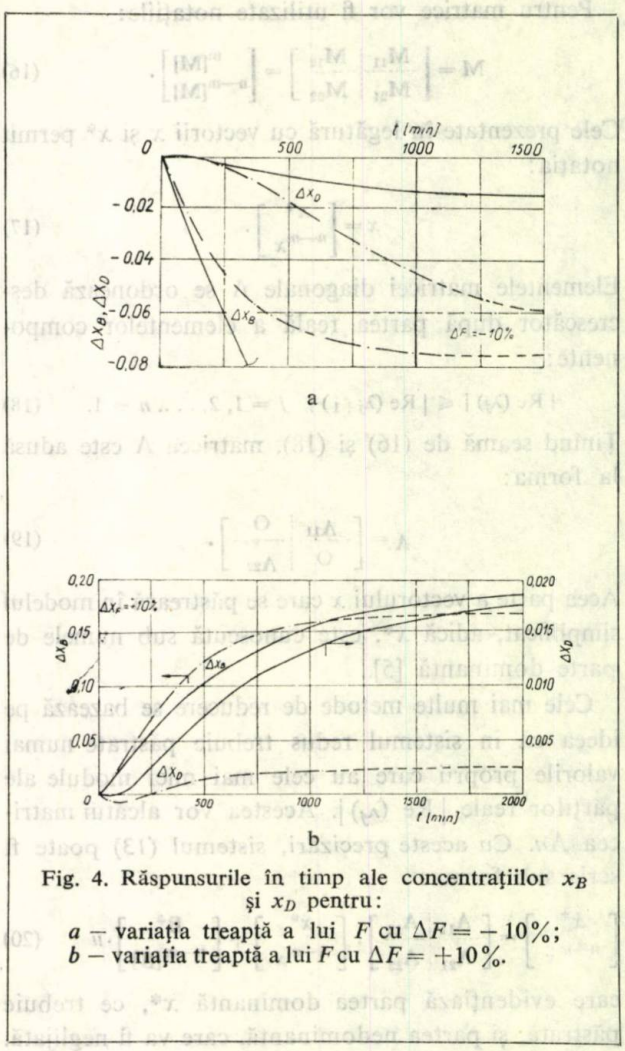


Fig. 4. Răspunsurile în timp ale concentraţiilor x_B şi x_D pentru:
a — variaţia treaptă a lui F cu $\Delta F = -10\%$;
b — variaţia treaptă a lui F cu $\Delta F = +10\%$.

observă că pentru $\Delta F = -10\%$ modelul redus conduce la variaţii ale lui x_B care nu mai au sens fizic ($x_B < 0$). Un alt neajuns al modelului redus manifestat la acest nivel al perturbaţiei, rezultat din graficele din figura 4, constă în abaterile mari ale evoluţiilor concentraţiilor produsului din vîrf obţinute cu modelul redus, faţă de cele stabilite cu modelul de referinţă.

Concluzii

În lucrare au fost prezentate rezultatele obţinute de autori privind simularea dinamicii proceselor de fracţionare, rezultate care au fost concretizate pentru o coloană de separare a propenei. În acest sens s-a acordat atenţia cuvenită atît selectării metodei de integrare, cît şi reducerii dimensiunilor modelelor matematice utilizate pentru simularea dinamicii acestor procese. Investigaţiile întreprinse au condus la următoarele concluzii:

1. Pentru perturbaţii Δx_F şi ΔF sub 2%, modelul matematic redus descrie într-un mod convenabil proprietăţile modelului matematic neliniar de referinţă.

2. Pentru perturbaţii ΔF de ordinul a 10%, modelul matematic redus prezintă abateri importante faţă de modelul neliniar de referinţă.

3. Deoarece pentru perioada de început modelul redus descrie în mod corespunzător proprietăţile modelului neliniar de referinţă, la perturbaţiile atît de nivel mic, cît şi de nivel mare, acesta poate fi utilizat pentru sinteza structurii sistemului de conducere automată a coloanei.

4. Sursele care introduc abateri ale modelului redus faţă de modelul neliniar de referinţă îşi au originea în cele două etape principale ale elaborării acestuia: liniarizarea şi reducerea. După observaţiile autorilor, etapa de liniarizare introduce cele mai mari erori.

5. Principial există o anumită valoare a raportului de reducere a modelului liniar sub care modelul redus nu mai păstrează proprietăţile modelului din care provine. Pentru cazul concret analizat, această limită a avut valoarea $\gamma = 6/72$.

6. Modelul redus obţinut pentru o anumită coloană de fracţionare oferă posibilităţi mari de micşo-

rare a timpului de integrare datorită atît faptului că are un număr mic de ecuaţii diferenţiale, cît şi acceptării unui pas de integrare de circa 80 de ori mai mare.

7. Este justificată utilizarea metodei Euler pentru integrarea sistemelor mari de ecuaţii diferenţiale neliniare folosite la descrierea dinamicii proceselor de fracţionare industriale.

Notaţii

A — matricea de tranziţie
B — matricea de comandă
c — numărul de componenţi
F — debitul de alimentare
h — pasul de integrare
k — coeficientul din ecuaţia (11)
L — debitul de lichid
Λ — matricea valorilor proprii
n — numărul de ecuaţii
Q — căldura transferată
u — vectorul perturbaţie-comandă
Π — zestrea talerului
V — debitul de vapori
W — matricea modală
x — compoziţia fazei lichide — vectorul stărilor
y — compoziţia fazei vapori

Indici:

i — numărul componentului
j — numărul talerului
l — numărul punctului în care se face integrarea

Bibliografie

1. BUCUR, M., POPEEA, C. şi SIMION, G., „Calcul numeric", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. DOUKAS, N. P. şi LUYBEN, W. L., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **20**, 1981, p. 147.
3. FORTUNA, Z., MACUKOW, B. şi WASOWSKI, J., „Metody numeryczne", WNT, Warszawa, 1982.
4. HECKLE, M. şi SEID, B., Regelungstechnik und Prozess-Datenverarbeitung, **21**, nr. 8, 1973, p. 250.
5. LITZ, L., Regelungstechnik, **27**, nr. 8, 1979, p. 268.
6. ROSENBROCK, H. H., TEIVENDEIL, A. B., STORI, K. şi CIALIS, D.A. Trudî 1. Mejdunarodnovo Kongresa Mejdunarodnoj Federaţii po Avtomaticeskomu Upravleniu, Izd. Akademii Nauk S.S.S.R., **6**, Moscva, 1961.
7. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. şi SORESCU, G., „Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
8. TRILLING, U., Regelungstechnik, **27**, 1979, p. 87.

Intrat în redacţie: 20.IV.1985

recenzii

I. MOLDOVAN: **Tehnologia resurselor energetice**, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, 320 pag.

Volumul tratează un subiect de mare actualitate, şi anume, tehnologiile de valorificare a resurselor energetice, care sînt şi materii prime pentru industria chimică ca gazul de sinteză, hidrocarburile, resursele neconvenţionale cît şi tendinţele manifestate pe plan mondial pentru conservarea energiei. Lucrarea este prefaţată de M. Florescu, care prezintă succint şi conţinutul volumului doi. Primul volum este împărţit în cinci capitole.

În primul capitol, introductiv, se descriu resursele primare de energie fosilă, consumul şi producţia acestora, soluţiile energetice şi perspectiva acestora.

În al doilea capitol, se tratează obţinerea şi utilizarea gazelor de sinteză obţinute din hidrocarburi. Acest capitol este subdivizat în două subcapitole. Primul subcapitol se ocupă de obţinerea amoniacului, plecînd de la gaz metan în instalaţii convenţionale de reducere a consumurilor energetice la fabricarea acestuia. În continuare, se prezintă scheme tehnologice perfecţionate pentru obţinerea amoniacului, de obţinere a gazului de sinteză pentru amoniac din alte surse de materii prime, în special din cărbuni. Al doilea subcapitol tratează obţinerea metanolului în instalaţii convenţionale pe bază de gaz metan, cărbune şi biomasă, chimizarea acestuia la produse chimice de bază (formaldehidă, acid acetic, anhidridă acetică, produşi cloruraţi), carburanţi (metil *terţ*-butileter, benzină sintetică), produse petrochimice (hidrocarburi olefinice, aromatice), proteine. Este descris procedeul Mobil de obţinere a benzinei sintetice prin cracarea metanolului peste catalizatori zeolitici de tip ZSM şi se compară, din punct de vedere economic, cu procedeul Fischer-Tropsh. Capitolul al treilea, tratează obţinerea gazelor de sinteză prin gazeificarea cărbunilor. Sînt descrise bazele teoretice ale gazeificării cărbunilor, arderea cărbunilor, procedee de gazeificare în pat fix, complexul carbochimic Sasol I, II şi III, procedeul Fischer-Tropsh de obţinere a benzinei sintetice din gaz de sinteză, formarea hidrocarburilor din gazul de sinteză, purificarea gazelor. În continuare, se prezintă gazeificarea cărbunelui în pat antrenant, generaţia a treia de procedee de gazeificare (catalitică cu CaO, ultrarapidă şi turbulentă, hidrogazeificare), procedee alloterme de gazeificare a cărbunelui (cu ajutorul energiei nucleare), gazeificarea subterană a cărbunelui şi depozitarea subterană a gazelor de sinteză. Capitolul se încheie cu considerente economice referitoare la obţinerea şi valorificarea gazelor de sinteză.

În capitolul al patrulea sînt descrise metodele de obţinere a hidrocarburilor grele prin lichefierea cărbunilor, evoluţia instalaţiilor de lichefiere, catalizatorii utilizaţi, rafinarea cărbunelui cu ajutorul solvenţilor, prelucrarea petrochimică a produselor obţinute prin lichefierea şi substituirea produselor petroliere cu cărbune.

Ultimul capitol, al cincelea tratează obţinerea hidrocarburilor grele din şisturi bituminoase, prelucrarea nisipurilor asfaltice, prelucrarea petrochimică a hidrocarburilor grele şi instalaţii pilot, experimentale şi industriale de gazeificare şi lichefiere a cărbunilor.

Lucrarea este scrisă într-un stil clar, precis şi concis, ceea ce o recomandă nu numai specialiştilor, chimişti, inginer chimişti din producţie, cercetare şi proiectare, studenţilor de la facultăţile de chimie şi chimizare petrol, deci şi unui public larg, care vrea să cunoască tendinţele de valorificare a resurselor naturale de energie şi materii prime în vederea conservării energiei.

C. A. COCIAŞU

scurte comunicări

STELIAN DUMITRESCU, LIVIU ONICIU, ŞERBAN AGACHI şi LASZLO FISCHER

Studiul regimului dinamic de funcţionare a unei baterii de pile de combustie de 10 kW

I. Simularea funcţionării procesului, în regim dinamic

La stabilirea soluţiei de automatizare a unei pile de combustie, interesează modul în care aceasta răspunde la diferite perturbaţii. Căile esenţiale pe care se propagă perturbaţiile sînt: variaţia de sarcină către variaţia de curent şi variaţia de concentraţie către variaţia de curent.

Întrucît pila de combustie este alcătuită din două compartimente separate de o membrană (fig. 1), compartimente cu bază mare şi înălţime mică [1], propagarea perturbaţiilor de la intrare la ieşire se face conform legilor unui proces cu parametri distribuiţi.

Bilanţul molar pe fiecare reactant, datorită distribuirii parametrilor, trebuie scris pe un element de volum dV şi are forma [2]:

$$A\,dz\,\partial C/\partial t = -K_{med}\,Adz\,\gamma\,C_{med} + \\ + vAdz\,\partial C/\partial z + D\,\partial^2 C/\partial z^2 Adz \qquad (1)$$

unde:

- A este suprafaţa de trecere a electrolitului, m^2;
- dz — grosimea unui element de volum, m;
- L — înălţimea electrodului, m;
- γ — densitatea de curent, adimensională (= 0,75);
- K_{med} — coeficientul de transfer de masă către electrod, m/s;
- C — concentraţia reactantului, mol/m^3;
- v — viteza de curgere a electrolitului, m/s;
- D — coeficient de difuziune a speciei active, m^2/s.

Considerînd difuziunea în sensul axei z mult mai mică decît transportul convectiv (curgerea este turbulentă [3]), relaţia (1) devine:

$$A\,\partial C/\partial t = -K_{med}\,\gamma\,C + vA\,\partial C/\partial z \qquad (2)$$

Pentru rezolvarea ecuaţiei cu derivate parţiale, (2), se împarte spaţiul de reacţie în n elemente de volum de dimensiuni reduse, în care concentraţia se poate aproxima ca fiind constantă (fig. 2). Astfel, se ajunge la un sistem de ecuaţii diferenţiale cu derivate simple, care se poate rezolva printr-o metodă numerică, pe calculator:

$$\partial C_1/\partial t = -K_{med}\,\gamma\,C_0 - (C_0 - C_1)/\tau$$

$$\partial C_2/\partial t = -K_{med}\,\gamma C_1 - (C_1 - C_2)/\tau$$

$$\partial C_n/\partial t = -K_{med}\,\gamma C_{n-1} - \\ - (C_{n-1} - C_n)/\tau \qquad (3)$$

unde:

τ este timpul de staţionare în fiecare element de volum, s.

Din rezultatele obţinute la simularea comportării procesului, prezentate în figura 3, se pot remarca următoarele:

— pe calea de transfer, concentraţie de intrare către concentraţie de ieşire, procesul prezintă un timp mort, echivalent cu 1 s şi o constantă de timp de 2,9 s. Acest fapt indică o reglabilitate slabă a procesului, ceea ce impune o reglare de complexitate superioară aceleia cu reacţie. Acest fapt s-a observat şi prin simularea reglării cu reacţie a concentraţiei de ieşire din pilă;

— pe calea de transfer concentraţia reactantului la intrare către curent total debitat de pildă, caracteristica dinamică este aceea a unui element de întîrziere de ordinul I, cu constanta de timp de 24 *s*. Prin urmare, reglarea ar fi mai uşor de realizat prin măsurarea curentului debitat şi modificarea injectării componentului pur la intrare; întrucît, însă, variaţiile de sarcină exterioară impun modificarea intensităţii curentului, o reglare a concentraţiei în pilă nu se poate face în mod corespunzător decît prin măsurarea compoziţiei electrolitului la ieşire. Această reglare trebuie să fie de tipul unei reglări în cascadă, cu precizie ridicată, ţinînd seama de factorul de amplificare foarte mare al procesului, $K_{pr} = 1{,}44 \cdot 10^2$ $A/m^3/s$;

— pe calea de transfer debit de reactant către concentraţie de ieşire, procesul prezintă aceeaşi dinamică cu calea discutată în primul caz, deosebirea constînd numai în factorul de transfer în regim staţionar, $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ $kmol/m^3/m^3/s$;

— pe calea de transfer temperatură către concentraţie la ieşire, variaţia neavînd loc decît preponderent datorită transportului convectiv, procesul prezintă o dinamică simplă, de ordinul I, cu o constantă de timp de 0,23 s.

Ca urmare, schema de automatizare a unui agregat de pile de combustie trebuie să aibă următoarea structură pentru fiecare circuit de electrolit (anodic sau catodic):

— o buclă de reglare a concentraţiei speciei active, avînd structura de cascadă iar, ca mărime de execuţie, debitul de reactant pur;

— o buclă de reglare simplă, cu reacţie, a debitului de electrolit, în scopul asigurării regimului necesar de curgere;

— o buclă de reglare a temperaturii în afara pilei, buclă ce va prelua variaţiile termice exterioare, efectul termic al reacţiei fiind foarte redus [1,2].

Cunoscînd caracteristicile dinamice şi de regim staţionar ale procesului şi ale celorlalte componente din bucla de reglare, acordarea regulatoarelor se poate face conform uneia dintre metodele analitice cunoscute.

II. Simularea funcţionării sistemelor de reglare automată

1. Bucla de reglare a concentraţiei funcţionează prin măsurarea concentraţiei la ieşirea din pilă şi corectarea debitului de reactant pur (fig. 4).

Pentru simularea funcţionării acestui circuit, s-au determinat modelele de comportare a procesului, traductorului şi elementului de execuţie, în regim dinamic:

— traductorul de concentraţie măsoară variaţia concentraţiei de combustibil la ieşirea pilei, domeniul său de măsură fiind între 2,464 $kmol/m^3$ şi 2,5 $kmol/m^3$, avînd mărimea de ieşire în semnal unificat 2 — 10 mA; factorul de amplificare este deci $K_T = 222{,}2$ $mA/kmol/m^3$; întîrzierea traductorului este dată de o constantă de timp $T_T = 0{,}5$ s, neglijabilă faţă de celelalte constante de timp ale procesului şi elementului de execuţie;

— elementul de execuţie primeşte semnal unificat de la regulator (2 — 10 mA) şi modifică debitul de metanol pur între 0 şi $16{,}4 \cdot 10^{-6}$ m^3/s, debit corespunzător concentraţiei 2,5 $kmol/m^3$ în electrolit. Factorul de amplificare este $K_{EE} = 2{,}05 \cdot 10^{-6}$ $m^3/s/mA$. Constanta de timp (comportarea sa este aproximată ca fiind de ordinul I) este $T_{EE} = 2s$;

— camera de amestecare, la viteza de amestecare a electrolitului, răspunde practic instantaneu la variaţia de debit ($0 - 16{,}4 \cdot 10^{-6}$ m^3/s), concentraţia putîndu-se modifica între 2,464—2,5 $kmol/m^3$). Factorul de amplificare este $K_{am} = 2{,}195 \cdot 10^3 kmol/m^3/m^3/s$. Comportarea sa este proporţională în regim dinamic şi liniară în regim staţionar;

— procesul este cu parametri distribuiţi [4], are o slabă reglabilitate, prezentînd un timp mort de 1 s şi o constantă de timp de 2,9 s. Comportarea procesului s-a determinat prin rezolvarea unui set de 30 de ecuaţii diferenţiale (fiecare ecuaţie de bilanţ de masă, scrisă pe un element de volum de dimensiuni mici).

Rezultatele programului de calcul (fig. 5) indică o comportare oscilatorie a mărimilor de ieşire a procesului (concentraţia şi curentul total), cu toate că factorul de amplificare a regulatorului a fost ales foarte mic ($K_{pr} = 0{,}5$), pentru a atenua oscilaţiile; acest fapt era de aşteptat, întrucît raportul $T_{pr}/\tau_{pr} = 2{,}9$, indică o reglabilitate slabă a procesului.

2. Bucla de reglare a debitului (fig. 4) implică existanţa unui regulator *PI*, ai cărui parametri au fost determinaţi analitic, la valorile $T_i = 5$ s şi $BP =$

Prof. dr. ing. STELIAN DUMITRESCU, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti.
Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, dr. ing. ŞERBAN AGACHI şi ing. LASZLO FISCHER, Universitatea din Cluj-Napoca.

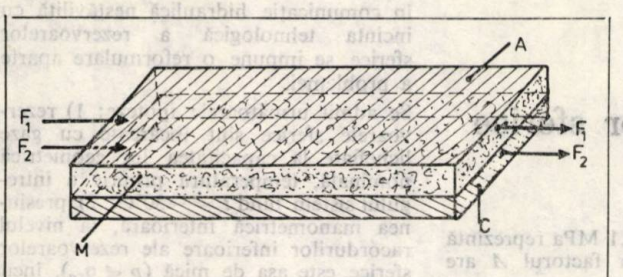


Fig. 1. Construcţia unei pile de combustie:
F_1 – fluxul de electrolit cu combustibil; F_2 – fiuxul de electrolit cu oxidant; A – anod; C – catod; M – membrană

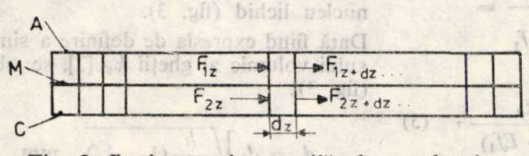


Fig. 2. Secţiune printr-o pilă de combustie.

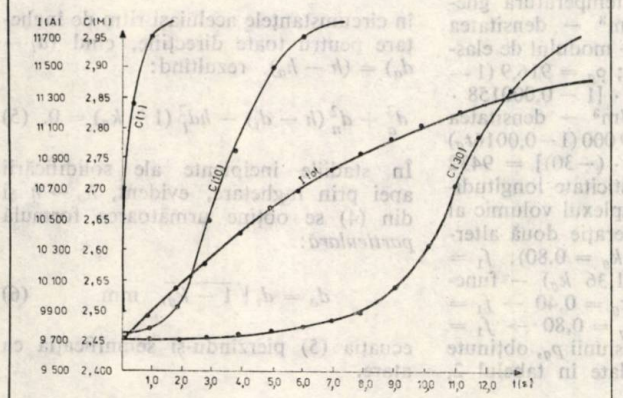


Fig. 3. Rezultatele simulării procesului electrochimic.

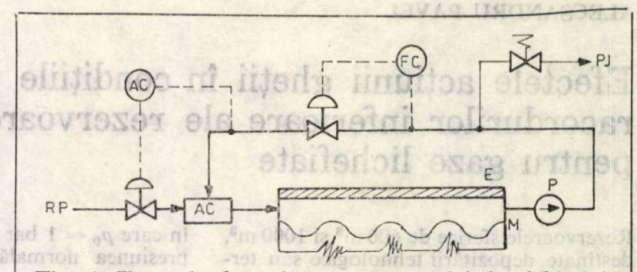


Fig. 4. Sistemele de reglare a concentraţiei şi a debitului:
E – electrod (catod sau anod);
M – membrană;
P – pompă recirculare electrolit;
CA – cameră de amestec;
RP – reactant pur (oxidant sau combustibil);
PJ – circuit de purjă.

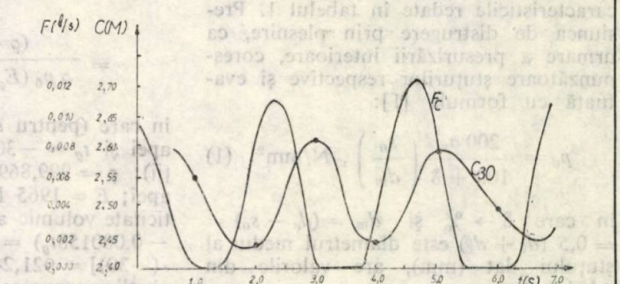


Fig. 5. Funcţionarea sistemului de reglare a concentraţiei:
F_C – debitul de reactant; C_{30} – concentraţia reactantului la ieşirea din pilă

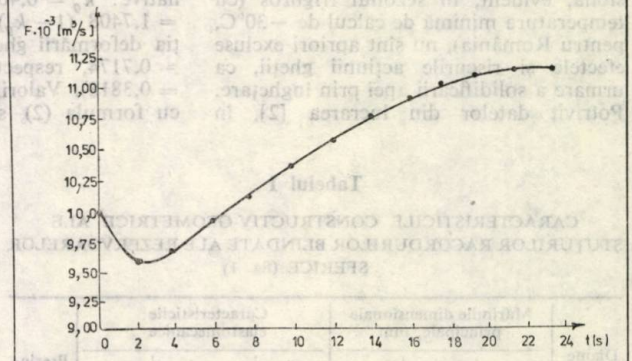


Fig. 6. Sistemul de reglare a debitului.

= 25%, pe baza caracteristicilor procesului ($K_{pr} = 1$, $T_{pr} = 2{,}5$ s), traductorul de debit ($T_T = 0{,}5$ s; $K_T = 1{,}77 \cdot 10^3$ mA/m³/m³/s) şi ventilul de reglare ($T_{EE} = 5$ s; $K_{EE} = 1{,}12 \cdot 10^{-3}$m³/s/mA). Rezultatele programului de simulare sînt prezentate în figura 6. Se observă o bună amortizare a oscilaţiilor (revenire rapidă spre valoarea prescrisă, datorită factorului de amplificare ridicat al regulatorului) însă o anulare destul de înceată a erorii staţionare (nu există fizic, posibilitatea mişcării lui T_t). Reglarea este corespunzătoare, neridicînd probleme speciale.

III. Concluzii

Simularea pe calculator a comportării procesului electrochimic ce se desfăşoară într-o pilă de combustie a pus în evidenţă dinamica procesului pe căile de transfer: variaţia concentraţiei de intrare către variaţia concentraţiei de ieşire, variaţia concentraţiei de intrare către variaţia curentului debitat de pilă, variaţia temperaturii către variaţia concentraţiei de ieşire şi variaţia debitului către variaţia concentraţiei de ieşire; comportarea procesului pe prima cale prezintă um timp mort $\tau = 1$ s şi o constantă de timp $T = 2{,}9$ s; pe cea de-a doua cale de transfer, numai o constantă de timp de 24 s; cea de-a treia cale de transfer are, practic, o comportare proporţională ($T = 0{,}23$ s), în timp ce dinamica ultimei căi studiate este aceeaşi cu a primei căi de transfer. Simularea pe calculator a funcţionării celor două bucle de reglare oferă informaţiile necesare unei sinteze corespunzătoare a circuitelor de automatizare. Se observă că reglarea debitului nu ridică nici o problemă în afara acordării parametrilor regulatorului, în timp ce reglarea concentraţiei (de obicei, un parametru lent, însă aici foarte rapid din cauza regimului de curgere turbulent) implică rezolvarea unor probleme de structură a circuitului de automatizare; structura adecvată a buclei de reglare a concentraţiei este aceea a unei cascade, cu priza intermediară la mijlocul bateriei.

Bibliografie

1. ONICIU, L. şi AGACHI, S. Rev. Chim. (Bucureşti), 27, nr. 1, 1976, p. 28
2. AGACHI, S. Modelarea matematică şi automatizarea proceselor din pilele de combustie cu produse petroliere şi petrochimice, Teză de doctorat, Ploieşti, 1984.
3. ONICIU, L., AGACHI, S. şi FISCHER, L. Rev. Chim. (Bucureşti) 37, nr. 11, 1986.
4. DUMITRESCU, S., ONICIU, L., AGACHI, S. şi FISCHER, L. The Dynamic Behaviour of a 10 kW Fuel Cell Battery — vol. Simpozionului al II-lea de Metode, modele şi tehnici în domeniile interdisciplinare ale fizicii, Cluj-Napoca, oct. 1983.

Intrat în redacţie: 19.XI.1984

ALECSANDRU PAVEL

Efectele acțiunii gheții în condițiile racordurilor inferioare ale rezervoarelor sferice pentru gaze lichefiate

Rezervoarele sferice de 600 m³ și 1000 m³, destinate depozitării tehnologice sau terminale a gazelor lichefiate (butan → → $p = 8$ bar; propan → $p = 20$ bar etc., p fiind presiunea manometrică de calcul), sînt echipate — în zona polului lor inferior — cu racorduri blindate *Pn* 25 sau *Pn* 40 (fig. 1), ștuțurile acestora din urmă, executate din țevi extragroase, avînd caracteristicile redate în tabelul 1. Presiunea de distrugere prin plesnire, ca urmare a presurizării interioare, corespunzătoare ștuțurilor respective și evaluată cu formula [1]:

$$p_d = \frac{200\,\sigma_r}{100 + \delta}\left(\frac{s_0}{d_m}\right), \text{ N/mm}^2 \quad (1)$$

în care $\delta \rightarrow \%$ și $d_m = (d_e - s_0) = 0{,}5\,(d_i + d_e)$ este diametrul mediu al ștuțului dat (mm), are valorile din tabelul 2.

Întrucît, în condiții normale de exploatare, drenarea apei, care, inevitabil, se acumulează în spațiul tehnologic al racordurilor blindate (fig.1), este imposibilă, evident, în sezonul friguros (cu temperatura minimă de calcul de −30°C, pentru România), nu sînt apriori excluse efectele și riscurile acțiunii gheții, ca urmare a solidificării apei prin înghețare. Potrivit datelor din lucrarea [2], în care $p_0 = 1$ bar = 0,1 MPa reprezintă presiunea normală, iar factorul A are expresia:

$$A = \frac{\dfrac{\rho - \rho_g}{\rho}\dfrac{E}{p_0}k_g}{1 - k_g + \dfrac{E}{E_g}f_1} = \frac{(\rho - \rho_g)\,EE_g\,k_g}{\rho\,p_0\,(E_g - k_g\,E_g + Ef_1)}, \quad (3)$$

în care (pentru $t = 0$°C — temperatura apei și $t_g = -30$°C — temperatura gheții): $\rho = 999{,}8691$ kg/m³ — densitatea apei; $E = 1965$ MPa — modulul de elasticitate volumic al apei; $\rho_g = 916{,}9\,(1 - 0{,}000158t_g) = 916{,}9 \cdot [1 - 0{,}000158 \cdot (-30)] = 921{,}246$ kg/m³ — densitatea gheții neporoase; $E_g = 9\,000\,(1 - 0{,}0016t_g) = 9\,000 \cdot [1 - 0{,}0016 \cdot (-30)] = 9432$ MPa — modulul de elasticitate longitudinal al gheții; k_g — simplexul volumic al gheții (se iau în considerație două alternative: $k_g = 0{,}40$ și $k_g = 0{,}80$); $f_1 = 1{,}7408\,(1 - k_g)/(2 - 1{,}36\,k_g)$ — funcția deformării gheții ($k_g = 0{,}40 \rightarrow f_1 = 0{,}7174$, respectiv $k_g = 0{,}80 \rightarrow f_1 = 0{,}3818$). Valorile presiunii p_g, obținute cu formula (2), sînt date în tabelul 2, ipoteza nereală a *racordului obturat trainic la ambele extremități* și umplut cu apă *fără urme de aer* (fig. 2), presiunea gheții p_g se calculează cu formula:

$$p_g = p_0\,(1 + A), \quad \text{bar} \quad (2)$$

ele nedepinzînd de dimensiunile racordurilor. Așadar, dacă racordurile inferioare ale rezervoarelor sferice nu ar fi în comunicație cu spațiul tehnologic al mantalelor corespunzătoare, ca urmare a unor obturări accidentale sau voluntare suficient de trainice, atunci ele ar plesni — în mod cert (deoarece $p_g \gg p_d$) —, ca efect al solidificării apei prin înghețare. Cum racordurile în cauză se află în comunicație hidraulică nestăvilită cu incinta tehnologică a rezervoarelor sferice, se impune o reformulare aparte a problemei.

Se admit următoarele ipoteze: 1) rezervoarele sferice sînt încărcate cu gaze lichefiate la capacitatea lor geometrică nominală, temperatura proprie a întregului sistem fiind $t = -30$°C; 2) presiunea manometrică interioară, la nivelul racordurilor inferioare ale rezervoarelor sferice, este așa de mică ($p \ll \sigma_{rg}$), încît ea se poate neglija; 3) apa, aflată în spațiul tehnologic al racordurilor (umplere 100%), se solidifică prin înghețare sub formă de casetă neporoasă, cu nucleu lichid (fig. 3).

Dată fiind expresia de definire a simplexului volumic al gheții k_g [2], se obține (fig. 3):

$$d_a = d_i\sqrt{\frac{h}{h_a}(1 - k_g)}, \quad \text{mm} \quad (4)$$

în circumstanțele aceluiași ritm de înghețare pentru toate direcțiile, cînd $(d_i - d_a) = (h - h_a)$, rezultînd:

$$d_a^3 + d_a^2\,(h - d_i) - hd_i^2\,(1 - k_g) = 0. \quad (5)$$

În stadiile incipiente ale solidificării apei prin înghețare, evident, $h_a \rightarrow h$ și din (4) se obține următoarea formulă *particulară*:

$$d_a = d_i\sqrt{1 - k_g}, \quad \text{mm} \quad (6)$$

ecuația (5) pierzîndu-și semnificația ca atare.

Odată cu inițierea și evoluția procesului de înghețare a apei, presiunea corespunzătoare p_g' sau p_g'' (fig. 3), datorită prezenței nucleului lichid „încorsetat", va continua să crească, dar aceasta numai pînă în momentul cînd, cedînd, dopul de ghiață va fi dislocat și deplasat/expulzat longitudinal, moment ce survine atunci cînd:

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CONSTRUCTIV-GEOMETRICE ALE ȘTUȚURILOR RACORDURILOR BLINDATE ALE REZERVOARELOR SFERICE (fig. 1)

Diametrul nominal *Dn* (in)	Mărimile dimensionale principale, mm			Caracteristicile elastomecanice			Presiunea nominală *Pn*
	diametrul exterior d_e	grosimea nominală a peretelui s_0	înălțimea h	rezistența de rupere σ_r, N/mm², min.	limita tehnică de curgere $\sigma_{0,2}$, N/mm², min.	lungirea specifică la rupere σ, %, δ min.	
3	89	8	200	350	230	26	
4	114	10	200	350	230	26	*Pn* 25
6	168	12	250	350	230	26	sau
8	219	14	250	350	230	26	*Pn* 40
10	268	16	250	350	230	26	

Tabelul 2

PRESIUNILE CARACTERISTICE CORESPUNZĂTOARE RACORDURILOR INFERIOARE ALE REZERVOARELOR SFERICE PENTRU GAZE LICHEFIATE

Diametrul nominal D_n (in)	Diametrul mediu d_m, mm	Presiunea de distrugere prin plesnire, p_d, bar	Presiunea gheții, p_g, bar			
			în ipoteza racordului obturat la ambele extremități		în condițiile racordului real (blindat unilateral)*	
			$k_g = 0{,}40$	$k_g = 0{,}80$	$k_g = 0{,}14$	k_g **
3	81	549	↑	↑	↑	282
4	104	534	↑	↑	↑	301
6	156	427	825,67	4 422,94	211	320
8	205	379	↓	↓	↓	381
10	252	353	↓	↓	↓	424

* V. tabelul 3, pentru $p_{max} = 20$ bar.

** Simplexul k_g s-a calculat cu formula (4) (tabelul 3), pentru $p_{max} = 20$ bar.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești.

a) secțiunea de dislocare fiind perpendiculară pe suprafața naturală a gheții, adică normală la axa de revoluție a racordului (secțiunea $I-I$ în fig. 3):

$$\frac{\pi}{4}\left(d_i^2 - d_a^2\right)\sigma'_{rg} \leqslant \frac{\pi d_a^2}{4} p'_g, \quad (7)$$

de unde se obține:

$$p'_g \geqslant \frac{d_i^2 - d_a^2}{d_a^2}\sigma'_{rg}, \text{ N/mm}^2 \quad (8)$$

respectiv:

$$d_a \geqslant d_i \sqrt{\frac{\sigma'_{rg}}{\sigma'_{rg} + p'_g}}, \text{ mm} \quad (9)$$

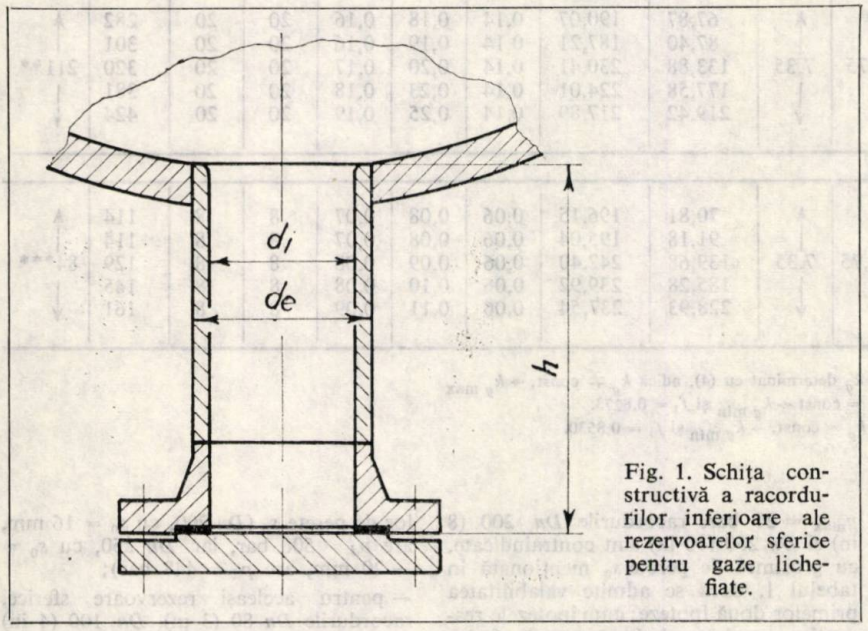


Fig. 1. Schița constructivă a racordurilor inferioare ale rezervoarelor sferice pentru gaze lichefiate.

în care rezistența de rupere a gheții (σ_{rg}), în direcție perpendiculară la suprafața naturală a gheții, este $\sigma'_{rg} = 12{,}75$ N/mm² [2];

b) secțiunea de dislocare fiind paralelă cu suprafața naturală a gheții, adică paralelă cu axa de revoluție a racordului (secțiunea $II-II$ în fig. 3):

$$\frac{\pi d_a (h - h_a)}{2}\sigma''_{rg} \leqslant \frac{\pi d_a^2}{4} p''_g, \quad (10)$$

de unde se obține:

$$p''_g \geqslant \frac{2(h - h_a)}{d_a}\sigma''_{rg}, \text{ N/mm}^2 \quad (11)$$

respectiv:

$$d_a \geqslant 2(h - h_a)\frac{\sigma''_{rg}}{p''_g}, \text{ mm} \quad (12)$$

sau:

$$h_a \geqslant h - \frac{d_a}{2}\frac{p''_g}{\sigma''_{rg}}, \text{ mm} \quad (13)$$

în care rezistența de rupere a gheții (σ_{rg}), în direcția paralelă cu suprafața naturală a gheții, este $\sigma''_{rg} = 7{,}35$ N/mm² [2].

Impunîndu-se nivelul de intensitate a presiunilor (p'_g, p''_g), respectiv $(p'_g, p''_g) \leqslant p_{max} = 20$ bar $= 2$ N/mm², rezolvarea practică a problemei în analiză presupune următoarele etape: $p'_g \leqslant$

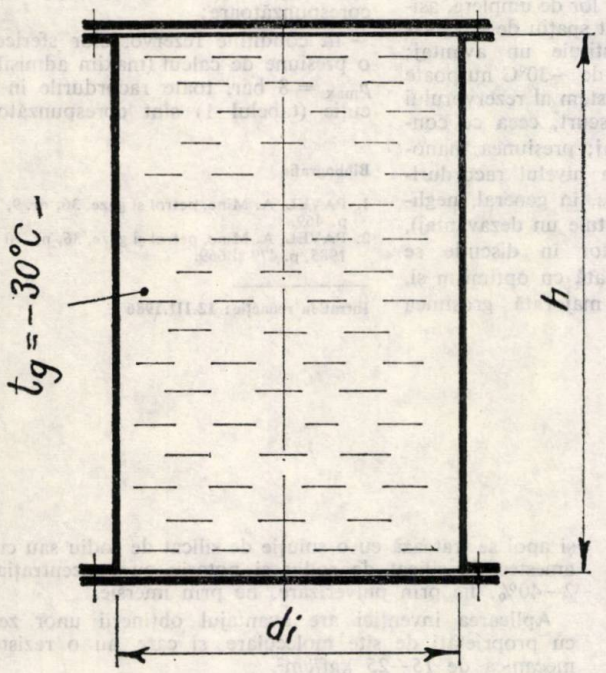


Fig. 2. Schema de calcul corespunzătoare obturării racordurilor la ambele extremități (racorduri inferioare fără comunicație hidraulică cu incinta tehnologică a rezervoarelor sferice).

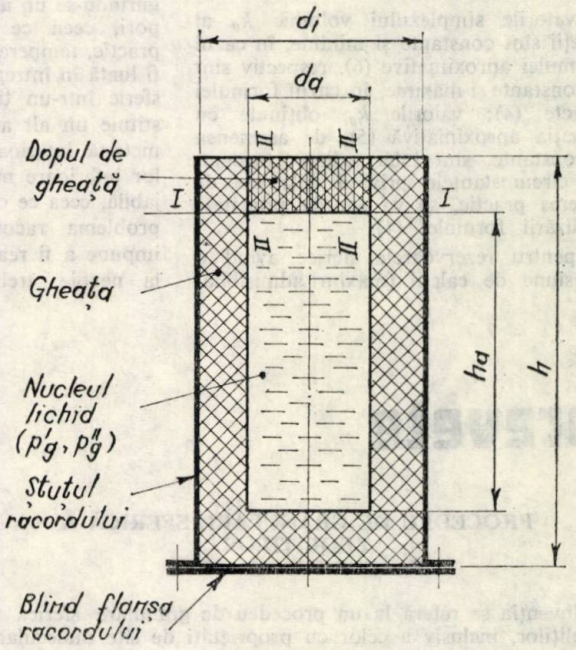


Fig. 3. Schema de calcul corespunzătoare racordurilor umplute cu apă, în alternativa înghețării apei sub formă de casetă neporoasă cu nucleu lichid.

Tabelul 3

REZULTATELE CANTITATIVE ALE ANALIZELOR NUMERICE EFECTUATE

Diametrul nominal *Dn*, (în)	Diametrul interior d_i, mm	Înălțimea ștuțului, *h*, mm	Presiunea maximă, p_{max}, bar	Rezistența de rupere a gheții, N/mm²		Diametrul d_a, calculat cu (9) mm	Înălțimea, h_a, calculată cu (13), mm	Simplexul volumic k_g al gheții, calculat cu			Presiunea gheții, bar			
				σ'_{rg}	σ''_{rg}			(6)	(4)	(5)	$p'_g = p_{max}$, impusă	$p''_g = p_{max}$, impusă	p_g, calculată cu (2)*, max.	p_g, calculată cu (2), min.
3	73	200	20	↑	↑	67,87	190,07	0,14	0,18	0,16	20	20	282	↑
4	94	200	20			87,40	187,21	0,14	0,19	0,16	20	20	301	
6	144	250	20	12,75	7,35	133,88	230,41	0,14	0,20	0,17	20	20	320	211**
8	191	250	20			177,58	224,01	0,14	0,23	0,18	20	20	381	
10	236	250	20	↓	↓	219,42	217,89	0,14	0,25	0,19	20	20	424	↓
3	73	200	8	↑	↑	70,81	196,15	0,06	0,08	0,07	8	8	114	↑
4	94	200	8			91,18	195,04	0,06	0,08	0,07	8	8	114	
6	144	250	8	12,75	7,35	139,68	242,40	0,06	0,09	0,08	8	8	129	84***
8	191	250	8			185,28	239,92	0,06	0,10	0,08	8	8	145	
10	236	250	8	↓	↓	228,93	237,54	0,06	0,11	0,09	8	8	161	↓

* Pentru $f_1 = 1{,}7408\ (1 - k_g)/(2 - 1{,}36\ k_g)$ și k_g determinat cu (4), adică $k_g \neq$ const, $\rightarrow k_{g\ max}$

** Pentru $k_g = 0{,}14$, determinat cu (6), adică $k_g = \text{const} \rightarrow k_{g\ min}$ și $f_1 = 0{,}8273$.

*** Pentru $k_g = 0{,}06$, determinat cu (6), adică $k_g = \text{const.} \rightarrow k_{g\ min}$ și $f_1 = 0{,}8530$.

$\leqslant p_{max} \rightarrow d_a(9) \rightarrow h_a\ (13) \rightarrow p''_g\ (11) \leqslant \leqslant p_{max}$, respectiv $d_a\ (9) \rightarrow k_g\ (6)$ sau $k_g\ (4; 5) \rightarrow A\ (3) \rightarrow p_g\ (2)$.

Rezultatele calculelor, efectuate conform acestei scheme de analiză, sînt centralizate în tabelul 3, din interpretarea căruia rezultă:

— valorile simplexului volumic k_g al gheții sînt constante și minime, în cazul formulei aproximative (6), respectiv sînt inconstante și maxime, în cazul formulei exacte (4); valorile k_g, obținute cu ecuația aproximativă (5), de asemenea inconstante, sînt intermediare; evident, în circumstanțele privind calculele de interes practic, se va acorda prioritate utilizării formulei (4);

— pentru rezervoarele sferice avînd o presiune de calcul (maxim admisibilă) $p_{max} = 20$ bar, racordurile *Dn* 200 (8 in) și *Dn* 250 (10 in) sînt contraindicate, cu grosimea de perete s_0 menționată în tabelul 1, dacă se admite valabilitatea primelor două ipoteze; cum ipotezele respective nu sînt reale (rezervoarele sferice se încarcă potrivit reglementărilor oficiale privind gradul lor de umplere, asigurîndu-se un anumit spațiu de gaze/vapori, ceea ce constituie un avantaj; practic, temperatura de −30°C nu poate fi luată în întregul sistem al rezervorului sferic într-un timp scurt, ceea ce constituie un alt avantaj; presiunea manometrică interioară la nivelul racordurilor inferioare nu este, în general, neglijabilă, ceea ce constituie un dezavantaj), problema racordurilor în discuție se impune a fi reanalizată cu optimism și, la nevoie, trebuie majorată grosimea lor de perete s_0 (*Dn* 200, cu $s_0 = 16$ mm, are $p_d = 508$ bar, iar *Dn* 250, cu $s_0 = 20$ mm, are $p_d = 448$ bar);

— pentru aceleași rezervoare sferice, racordurile *Dn* 80 (3 in), *Dn* 100 (4 in) și *Dn* 150 (6 in), cu grosimile de perete s_0 menționate în tabelul 1, sînt pe deplin corespunzătoare;

— în condițiile rezervoarelor sferice cu o presiune de calcul (maxim admisibilă) $p_{max} = 8$ bar, toate racordurile în discuție (tabelul 1) sînt corespunzătoare.

Bibliografie

1. PAVEL, A. Mine, petrol și gaze, **36**, nr. 9, 1985, p. 469.
2. PAVEL, A. Mine, petrol și gaze, **36**, nr. 10 și 12, 1985, p. 479 și 669.

Intrat în redacție: 12.III.1986

brevete

PROCEDEU DE GRANULARE SFERICĂ A ZEOLIȚILOR

Brevet R.S.R. nr. 87241

Invenția se referă la un procedeu de granulare sferică a zeoliților, inclusiv a celor cu proprietăți de site moleculare și care sînt folosiți drept catalizatori, la uscarea gazelor, a lichidelor, la separarea hidrocarburilor, la purificarea gazelor.

Prin procedeul descris, pentru obținerea unor zeoliți sub formă de granule sferice cu o rezistență mecanică de 15—25 kgf/cm², zeolitul se amestecă cu 6—20% bentonită, se granulează, se usucă, la temperatura de 100—140°C, se sortează și apoi se tratează cu o soluție de silicat de sodiu sau cu un amestec de silicat de sodiu și potasiu cu concentrația de 2—40%, fie prin pulverizare, fie prin imersie.

Aplicarea invenției are avantajul obținerii unor zeoliți cu proprietăți de site moleculare și care au o rezistență mecanică de 15—25 kgf/cm².

Dosar nr. 111284
Data înregistrării: 15.06.1983
Data publicării: 30.07.1985
Int. Cl.³: C01B33/28

Solicitant: Institutul Politehnic. Iași
Titular: Intreprinderea Chimică „Dudești", București

ROBERT D. FREEMAN

Noua presiune de stare-standard pentru datele termodinamice

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a aprobat și publicat [1] o recomandare inițiată de Comisia de termodinamică [I,2], conform căreia presiunea de stare-standard convențională (PSS) pentru datele termodinamice trebuie să fie modificată de la tradiționala 1 atm (101,325 kPa), la 100 kPa (1 bar). Au apărut, deja, ținînd cont de această modificare, trei culegeri importante de date și o carte de chimie fizică [2—5]. Se consideră că în următorii 5 ani trecerea respectivă se va extinde și se va generaliza.

În această notă sînt descrise pe scurt motivele care au dus la această modificare și cele mai importante consecințe rezultate prin modificarea PSS. O prezentare mai detaliată este făcută în lucrarea [6]. Atît în lucrarea citată [6], cît și în această notă, exponentul $^{\circ}$ indică o proprietate bazată pe presiunea de 1 bar (noua PSS), iar exponentul ^{a} se referă la 1 atm (vechea PSS).

Prin trecerea la Sistemul Internațional de Unități (SI), unitatea „atm" a ieșit din uz, fiind demodată; utilizarea sa „este în general dezaprobată" și „de evitat" [7]; în unele țări este ilegal să se utilizeze „atm". Tradiționala PSS termodinamică de 1 atm a trebuit să fie reexaminată în contextul adoptării internaționale a SI. Pentru termodinamicieni au existat următoarele posibilități: (1) să păstreze 1 atm; sau să aleagă pe una dintre acestea: (2) 101325 Pa (adică 1 atm exprimată în SI); (3) 1 Pa; (4) 1 kPa sau 1 MPa; (5a) 10^5 Pa = 100 kPa; (5b) 1 bar (= 10^5 Pa). Criteriile adecvate pentru selectarea unei PSS din aceste posibilități au fost: (a) PSS trebuie să posede o valoare apropiată de presiunea medie actuală a atmosferei terestre la altitudini joase; (b) PSS trebuie să posede o valoare numerică de *unu* în unitatea aleasă (de ex. 1 atm și nu 760 mm Hg); (c) PSS trebuie să fie compatibilă cu SI; (d) orice nouă PSS trebuie să ducă la o modificare cît mai mică a actualelor tabele termodinamice; (e) orice nouă PSS trebuie să păstreze ușurința calculării constantelor de echilibru și a $\ln(p/p^{\circ})$ utilizate anterior la 1 atm, avînd în vedere că în viitor presiunile vor fi raportate și tabelate în unități SI.

O analiză detaliată a alegerii [6] fiecărui criteriu (a) — (e) care poate satisface fiecare posibilitate (1)— (5), a arătat că posibilitățile (1), (3) și (4) sînt inacceptabile și că (5b) satisface cel mai bine toate cele cinci criterii, urmat de (5a) și (2). IUPAC [1] a recomandat „10^5 Pa (1 bar)", exprimată în acest mod, avînd în vedere actualul statut al unității bar față de SI [8].

Schimbarea PSS *nu* modifică variațiile de entalpie-standard, $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{a}$: (1) modificarea presiunii de la 1 atm la 1 bar este prea mică pentru a avea un efect semnificativ asupra entalpiei-solidelor și lichidelor; (2) pentru gaze, condițiile de stare standard implică comportarea de gaz ideal și entalpia gazelor ideale este independentă de presiune. De asemenea, modificarea PSS nu duce la variații semnificative ale entropiei solidelor și lichidelor, adică variația calculată $(\delta S/\delta p)_T$ este *mult* mai mică decît incertitudinea cu care se determină valoarea experimentală a entropiei. Cu toate acestea, modificarea PSS va conduce la modificarea valorilor tabelate ale entropiei molare a gazelor: $S^{\circ} = S^{a} + \delta$, în care $\delta = R \cdot \ln 1{,}01325 = 0{,}1094$ J/(K. mol). Această modificare este apreciabil mai mică decît incertitudinea cu care se obțin valorile entropiei din date calorimetrice, dar nu poate fi mai mică decît incertitudinea valorilor obținute din date spectroscopice și din mecanica statistică.

Modificarea δ în valorile tabelate pentru entropia molară standard a gazelor se regăsește și în ΔG° pentru reacții, de exemplu pentru formare $\Delta_f G^{0} = \Delta_f G^{a} - \delta T \Sigma \nu(g)$, în care $\Sigma \nu(g)$ este suma coeficienților stoichiometrici (negativi pentru reactanți; pozitivi pentru produși) pentru componenții *gazoși* ai reacției. Acest rezultat se aplică, de asemenea, la $\Delta_f G^{0}$ pentru ioni în soluție; entropia ionilor este invariabilă. Modificarea δ se regăsește, de asemenea, în valoarea potențialului de celulă-standard, $E^{0} = E^{a} - \delta T \Sigma \nu(g)/nF$, precum și în constanta de echilibru, $K^{0}/K^{a} = (1{,}01325)^{\Sigma \nu(g)}$; efectul „termenului de corecție" pentru constanta de echilibru constă în convertirea tuturor presiunilor și fugacităților ce intervin în expresia lui K pentru gaze, din atm în bar; de exemplu $K(\text{bar}) = (1{,}01325)^{\Sigma \nu(g)}\, K(\text{atm})$.

Pentru un mare număr de substanțe, modificările descrise în paragraful precedent pentru proprietățile termodinamice sînt mult mai mici decît incertitudinea cu care s-a determinat valoarea respectivă, dar *nu* pentru *toate* combinațiile. Tabelele de proprietăți termodinamice bazate pe 1 bar și cele bazate pe 1 atm *nu* sînt interșanjabile. Un utilizator prudent al datelor termodinamice va fi foarte atent să nu „amestece" date din tabelele bazate pe „1 atm" cu date din tabelele bazate pe „1 bar" *decît numai după o examinare foarte atentă* a proprietăților la care se referă. Pe de altă parte, este întrucîtva încurajator faptul că diferențele dintre cele două tabele sînt atît de mici încît amestecarea din neatenție a datelor după „noua PSS" cu date după „vechea PSS" nu poate conduce la o catastrofă iminentă un rezultat oarecum corect; această ultimă afirmație nu ar fi valabilă dacă noua PSS ar fi fost aleasă sub forma 1 Pa, sau 1 kPa, sau 1 MPa.

Recomandarea făcută de IUPAC în Anexa IV a Manualului IUPAC [1] nu conduce la vreo implicație pentru presiunile standard (PS) utilizate în alte contexte, cum ar fi, de exemplu, convenția conform căreia „punctele normale" se referă la o presiune de 101325 Pa (1 atm). Într-adevăr, nu există nici o restricție impusă ca PSS termodinamică și PS pentru punctele normale să fie identice. Cu toate acestea, aproape pentru un secol, cercetătorii au găsit că este foarte convenabil să definească aceste presiuni ca fiind una singură, adică 1 atmosferă-standard;

Prof. dr. ROBERT D. FREEMAN, Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078, S.U.A. Editor, Bulletin of Chemical Thermodynamics.

cercetătorii pot continua să utilizeze acest agrement prin redefinirea presiunii „punctului normal" la 1 bar (10^5 Pa). O astfel de redefinire nu va duce la o modificare semnificativă în temperatura „normală" a tranzițiilor ce au loc în fază condensată (topire; cristal $\alpha \rightarrow$ cristal β), dar va conduce la o modificare semnificativă în punctele „normale" de fierbere și sublimare. Calculul acestei variații $\Delta T = T_a - T_b$ (indicii *a* și *b* se referă la 1 atm și 1 bar) este o aplicare directă a ecuației Clausius-Clapeyron dacă ΔH, sau ΔS pentru evaporare (sublimare), este cunoscut sau poate fi estimat cu certitudine. O problemă mult mai criticabilă este aceea a adoptării unei nomenclaturi care să elimine ambiguitatea asupra presiunii la care un punct de fierbere este citat; au fost astfel sugerate denumiri ca „punct de fierbere atmosferic" și „punct de fierbere baric", cu prescurtările „*pfa*" și „*pfb*" [9] pentru a înlocui denumirea de „punct de fierbere normal".

S-a sugerat, de asemenea, ca tradiționala [6] „presiune și temperatură standard" (PTS = 273,15 K 1 atm), utilizată cu legile gazelor, să fie înlocuită cu „presiunea și temperatura ambiante standard", PTAS, adică 25°C = 298,15 K (cea mai comună temperatură de referință pentru datele termodinamice și cea mai recomandată de IUPAC [1] și 1 bar. În condițiile PTAS, volumul molar al unui gaz ideal este de 24,7894 ($\approx$24,8) L/mol, în loc de 22,4138 ($\approx$22,4) L/mol la PTS [1]. Cifra poate fi rotunjită la 25 L/mol, cu o eroare mai mică de 1%, care scade și mai mult (<0,3%) dacă temperatura de 298,15 K este rotunjită la 300 K; la 300 K și 1 bar, V_m = 24,943 L/mol.

Notă.

Text tradus și publicat în limba română cu permisiunea IUPAC și a autorului, după textul publicat în limba engleză, în revista *IUPAC International Newsletter on Chemical Education* nr 21, iun. 1984, p. 2. Traducerea articolului făcută de dr. doc. D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul Secției de științe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

Bibliografie

1. *** Rev. Chim. (București), 36, nr. 8, 1985, p. 762.
2. ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S. și FISHER, J. R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Subsatnces at 298.15 K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures. Geological Survey Bulletin 1452, U. S. Government Printing Office, Washington, 1978.
3. WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., PARKER, V. B., SCHUMM, R. L. ș.a. NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Supplement nr. 2, 1982.
4. CHASE. M. W. ș.a. JANAF Thermochemical Tables, (ed. 3), J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 1984.
5. ALBERTY, R. A. „Physical Chemistry", (ed. 6), John Wiley & Sons, New York, 1983.
6. FREEMAN, R. D. High Temp. Sci. 16, 1983, p. 279.
7. *** BIPM. Sistemul Internațional de Unități (SI) (ed. 2). Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
8. Părerea mea personală este că pentru bar trebuie să se acorde același statut ca pentru litru și în această situație PSS trebuie să fie citată și folosită sub forma 1 bar (mai degrabă decît 10^5 Pa).
9. FREEMAN, R. D., High Temp. Sci. 11, 1979, p. 73.

Intrat în redacție: 15.II.1985

recenzii

T. ONCESCU și S. G. IONESCU: **Conversie fotochimică și stocare de energie solară.** Ed. Academiei R.S.R., București, 1985, 272 pag.

Tematica lucrării este de importanță majoră pentru actualitatea și perspectivele energetice mondiale, cînd posibilitățile folosirii energiei solare, pentru un interval de timp practic inepuizabilă, și perspectivele sînt încurajatoare.

Volumul cuprinde următoarele capitole: I. Fotochimia și conversia fotochimică a energiei solare; II. Sisteme fotochimice organice de stocare a energiei solare; III. Fotosinteza în natură; IV. Producere de fotohidrogen prin descompunerea apei; V. Conversia fotoelectrochimică de energie; VI. Celule PEC fotogalvanice; VIII. Concentratoare pentru conversia fotochimică a energiei solare.

Aceste capitole prezintă tematici avînd căi ramificate de cercetare, în scopul măririi eficienței valorificării energiei solare. Și de aici rezultă dificultatea complexă a dezvoltării subiectelor propuse.

În capitolul întîi, se face o prezentare generală a caracteristicilor radiațiilor solare, a posibilităților de colectare a energiei solare, aspectele cantitative ale reacțiilor fotochimice (legile fotochimiei și cinetica reacțiilor fotochimice), urmate de expunerea principiilor conversiei fotochimice pentru stocarea energiei solare. În capitolul al doilea, sînt discutate sistemele fotocromice organice de stocare a energiei solare, prezentîndu-se numeroase exemple, însoțite de date fotochimice și termodinamice.

Avînd în vedere importanța cunoașterii și a aprofundării fenomenului de fotosinteză naturală pentru posibilitatea realizării unor reacții biomimetice, în capitolul următor se discută mecanismul fotosintezei, incomplet elucidat, făcîndu-se apel la cele mai recente date și interpretări științifice.

Capitolul al IV-lea se referă la producerea de hidrogen prin descompunerea apei prin succesiuni de reacții, din care cel puțin o reacție se desfășoară sub acțiunea iradierii solare. Expunerea este riguros sistematizată, prezentîndu-se în fiecare caz principiile proceselor implicate, avînd în vedere relația dintre fotochimia solară și fotosinteza artificială. O atenție deosebită se acordă sistemelor omogene și sistemelor eterogene, aplicate de diferiți cercetători. Argumentația este susținută de o bibliografie reprezentativă și actuală și de rezultatele cercetărilor proprii ale autorilor.

Următoarele două capitole se referă la conversia fotoelectrochimică de energie și la celulele fotoelectrochimice (PEC) fotogalvanice. Expunerea păstrează același nivel științific elevat, atît în privința aspectelor teoretice, cît și a redării realizărilor practice de laborator.

Lucrarea se recomandă chimiștilor și fizicienilor, care doresc să cunoască actualitatea științifică a perspectivei „energetice", privind producerea de hidrogen din apă pe cale fotochimică, sub acțiunea iradierii solare.

I. OPRIȘ

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

O nouă cale de reducere a consumurilor energetice la sinteza amoniacului

Eficiența economică a producției de amoniac depinde în mod direct de eficiența energetică a procedeului folosit. În acest sens, trebuie menționate îmbunătățirile aduse în anii '60, cînd compresoarele reciproce acționate de motoare electrice au fost înlocuite cu turbocompresoare acționate de turbine cu abur, majoritatea aburului necesar fiind generat prin recuperarea căldurii de reacție și a căldurilor reziduale din diferitele faze ale procesului. În paralel, s-au îmbunătățit o serie de parametri, care au permis reducerea cheltuielilor de fabricație.

Aceste îmbunătățiri nu au epuizat însă toate posibilitățile de reducere a consumurilor energetice la sinteza amoniacului. Ca urmare a creșterii prețurilor resurselor energetice, s-au depus noi eforturi pentru a reoptimiza instalațiile, pentru ca producția acestora să devină competitivă în noile condiții create. Activitatea de cercetare s-a axat pe simplificarea procedeului și a utilajelor, în vederea reducerii costului instalației, a simplificării funcționării și întreținerii ei și, în final, a reducerii prețului de cost al amoniacului obținut. Sinteza amoniacului decurge, în general, la temperaturi între 400 și 500°C. În aceste condiții, cantitatea de căldură rezultată din reacție este de circa 3,1 J/g. Pentru o instalație cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi amoniac (11,6 kg/s) cantitatea totală de energie termică eliberată prin sinteză la această temperatură este de circa 36 MW. O parte din căldura necesară ridicării temperaturii gazului de sinteză la temperatura la care are loc reacția este, de obicei, asigurată de căldura recuperată din amestecul de gaze ce rezultă din reactor. Cantitatea de căldură necesară în instalație pentru alte scopuri este mai mică decît cea degajată în reacție (36 MW), și anume, de circa 28 MW.

Energia necesară răcirii a circa jumătate din cantitatea de amoniac produsă la temperatura de 0°C este de circa 13 MW, iar puterea necesară corespunzătoare acționării compresoarelor de răcire este de circa 5 MW. Răcirea suplimentară pînă la −35°C a amoniacului pentru separarea totală a acestuia din gazele de purjare implică, de asemenea, un consum de energie de cîteva sute de kW.

Recent, a fost aplicată separarea amoniacului din gazele de sinteză prin absorbția acestuia din apă (procedeu utilizat și abandonat de mulți ani) în locul separării amoniacului prin răcire. În această variantă, energia necesară acționării compresoarelor de răcire este înlocuită cu cea necesară separării amoniacului de apă.

Energia calorică degajată la sinteza amoniacului este, în cele mai multe cazuri, folosită la încălzirea apei necesare obținerii aburului de înaltă presiune. Dar căldura necesară acestei încălziri poate fi realizată, din alte surse de căldură de temperaturi mai joase, cum ar fi, de exemplu, căldura degajată la conversia oxidului de carbon.

În anumite procedee, o parte din căldura de reacție din reactorul de sinteză a amoniacului este utilizată la creșterea temperaturii aburului de înaltă presiune, în paralel cu alte surse de abur. După părerea unor specialiști, acest tip de recuperare a căldurii este ineficient, datorită faptului că, în limitele de temperatură impuse, numai o mică parte din căldura de reacție poate fi recuperată.

Dezavantajele semnalate pot fi eliminate prin folosirea căldurii generate la sinteza amoniacului la un circuit energetic care folosește amoniacul ca fluid. Deși această idee nu este nouă, (ea constituind obiectul brevetelor Anglia nr. 1125583/1968 și Franța nr. 1490618/1967), în revista Nitrogen nr. 157/1985 se propune un nou circuit de amoniac, pentru recuperarea energiei în două variante, și anume varianta I, mai simplă și care asigură o recuperare mai mică a energiei și varianta a II-a mai complicată și care asigură o recuperare mai bună a energiei.

În prima variantă, amoniacul lichid din instalația de sinteză la presiunea la care a avut loc sinteza și la temperatura mediului ambiant este preîncălzit la temperatura de 360°C, cu ajutorul căldurii rezultate din sinteza amoniacului. Amoniacul astfel preîncălzit este trimis la un expandor, unde presiunea este coborîtă la 14 at, cu recuperarea energiei (circa 5,5 MW). La această presiune (14 at), amoniacul este condensat folosind apa de răcire și trimis la un evaporator al unei instalații de răcire de medie presiune (3 at). Amoniacul lichid rezultat, împreună cu mici cantități de amoniac ce circulă prin sistemul de răcire de joasă presiune, este introdus pe la baza unui evaporator ce funcționează la presiunea de 1 at, din care vaporii de amoniac sînt separați de amoniacul lichid, care este trimis la rezervoare sau transportat la presiunea atmosferică.

Vaporii de amoniac evacuați din acest ultim separator sînt comprimați la presiunea de 14 at în instalația de răcire de joasă presiune și apoi în cea de răcire de medie presiune, și amestecați cu amoniacul ce părăsește expandorul.

Energia mecanică generată în expandor este suficientă pentru a acționa compresoarele de răcire ale instalației de răcire de joasă presiune și ale celei de răcire de presiune medie, deși cele două instalații sînt echipate cu cîte un motor electric, ce este acționat la pornirea instalațiilor.

Energia debitată de sistemul de răcire de presiune medie este folosită la răcirea gazului de sinteză și la condensarea a cel puțin jumătate din cantitatea de amoniac produsă, restul amoniacului produs fiind condensat cu ajutorul apei de răcire. Sistemul de răcire de joasă presiune este folosit la răcirea amoniacului produs la temperatura de saturare și la presiunea atmosferică, precum și la condensarea majorității amoniacului din gazele de purjare. Prin sistemul descris, din energia degajată la sinteza amoniacului (de circa 36 MW la o instalație cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi amoniac) numai 20 MW sînt recuperați.

În varianta a II-a, gradul de recuperare a energiei degajate crește cu încă 3 MW, recuperarea totală atingînd 23 MW. Această recuperare suplimentară se realizează prin creșterea debitului de amoniac, prin sistemul de recuperare a căldurii și prin expandor. Cantitatea suplimentară de amoniac necesară acestui scop se obține prin reciclarea amoniacului rezultat din condensare prin răcire cu apă, cu ajutorul unei pompe de recirculare de înaltă presiune. Dacă în acest circuit se mai adaugă și un preîncălzitor de amoniac, cantitatea totală de energie recuperată de la sinteza amoniacului atinge 28 MW, energia fiind folosită la preîncălzirea amoniacului la temperatura de 360°C, ca și în prima variantă. Trebuie subliniat faptul că și creșterea debitului de amoniac în expandor duce la o creștere a energiei mecanice recuperate de 8,5 MW (decît 5 MW în prima variantă). Celelalte elemente din varianta a II-a sînt identice cu cele din prima. Principalele avantaje ale celor două variante sînt:

— folosirea amoniacului ca lichid purtător de căldură elimină necesitatea introducerii unui alt fluid, mărind astfel gradul de siguranță al instalației;

— datorită faptului că amoniacul se folosește la presiunea la care rezultă din sinteză, cel puțin în prima variantă, nu este necesară utilizarea unor pompe de înaltă presiune în sistemul de recuperare a energiei;

— o combinație dintre expandorul de amoniac și compresorul de amoniac pentru răcire permite construcția unei unități compacte care vehiculează un singur produs;

— în cea de-a doua variantă, numai circa 40% din debitul de amoniac ce trece prin expandor trebuie reciclate cu ajutorul unei pompe de înaltă presiune, al cărei consum de energie fiind de 0,4 MW, excesul de putere suplimentar recuperat este de 2,6 MW.

Ambele variante prezentate constituie căi de valorificare superioară a căldurii de reacţie rezultate la sinteza amoniacului, în comparaţie cu procedeele uzuale. În plus, se elimină necesitatea acţionării instalaţiilor de răcire (respectiv, a compresoarelor) cu ajutorul turbinelor cu abur.

Datorită faptului că presiunea amoniacului necesar circuitului de recuperare a energiei este aceeaşi cu cea a amoniacului rezultat din instalaţia de sinteză, încălzitorul de amoniac montat în interiorul convertorului nu este expus la diferenţe de presiune semnificative de-a lungul suprafeţei de încălzire, situaţie în care grosimea pereţilor ţevilor este moderată. Expandorul de amoniac trebuie să fie de o construcţie specială, şi anume, un turbocxpandor centriped similar celor folosite în instalaţiile criogenice. Pentru a preîntîmpina apariţia unor viteze supersonice la circuitul de amoniac ce se destinde, trebuie construit astfel încît să funcţioneze în două trepte. Trebuie avută în vedere necesitatea ca, atunci cînd este posibil, viteza de rotaţie a expandorului să fie adaptată celei a maşinilor pe care le acţionează.

Cele două variante propuse, constituie căi semnificative de recuperare a energiei în instalaţiile de amoniac.

Necesarul de energie al unei instalaţii moderne de amoniac exprimat în conţinutul caloric al materiei prime folosite la sinteza amoniacului poate fi împărţit în materie primă (care conţine circa 2/3 din conţinutul caloric total necesar obţinerii amoniacului) şi combustibili (care conţin restul de 1/3 din conţinutul caloric total necesar obţinerii amoniacului). Prin introducerea instalaţiei de recuperare a căldurii cu ajutorul unui circuit de amoniac, economia de combustibil exprimată prin conţinutul lor caloric este de cel puţin 20%. Aplicarea acestui procedeu este mai uşoară în cadrul instalaţiilor noi, unde nu sînt necesare investiţii suplimentare, în comparaţie cu instalaţiile convenţionale. Dimpotrivă, costul instalaţiilor este mai mic, întrucît se reduce în mare măsură echipamentul necesar circuitului de abur.

Nitrogen 157/1985

M.L.

Procedee eficiente de desulfurare a gazelor reziduale

Gazele reziduale sînt produse gazoase rezultate, în general, din arderea combustibililor şi alcătuite din bioxid şi oxid de carbon, oxigen şi azot. În funcţie de conţinutul în sulf al combustibililor din care provin, gazele reziduale conţin şi cantităţi variabile de bioxid de sulf, care, răspîndite în atmosferă, poluează mediul înconjurător.

Cantităţile de sulf ce impurifică atmosfera prin arderea unor combustibili conţinînd sulf, în cazul unei termocentrale mijlocii (500 MW), folosind un combustibil cu un conţinut de sulf de numai 2,5% sînt de 50 t/zi sulf.

Desulfurarea gazelor reziduale constituie o necesitate obiectivă impusă practic în toate ţările lumii de reglementări menite să prevină poluarea mediului înconjurător. Necesitatea punerii la punct a unor procedee adecvate de desulfurare, care să asigure prevenirea poluării mediului şi, totodată, valorificarea sulfului constituie un argument în plus pentru desulfurarea gazelor reziduale.

Cele mai simple şi ineficiente procedee de desulfurare a gazelor reziduale constau în reţinerea bioxidului de sulf din gaze sub formă de ghips, care trebuie depozitat, deplasînd astfel problema poluării de la cea a aerului la cea a apelor şi a solului. Aceste procedee implică cele mai mici investiţii, dar nu valorifică sulful recuperat. Ca urmare, încă din anul 1965, Centrul de Cercetări al Industriei Cărbunelui din R. F. Germania a construit două instalaţii-pilot pentru desulfurarea gazelor cu ajutorul cocsului activat. În anul 1981, compania japoneză Mitsui a îmbunătăţit acest procedeu, care permite reţinerea simultană a oxizilor de sulf şi de azot, şi l-a aplicat într-o instalaţie industrială (o termocentrală pe cărbuni) începînd din octombrie 1984. Ulterior, compania vest-germană Uhde, în colaborare cu compania Mitsui a trecut la perfecţionarea acestui procedeu, pe care l-a aplicat la termocentrala de la Arzaerg din Bavaria, ce va intra în funcţiune în cursul acestui an şi în care sulful va fi valorificat sub formă de acid sulfuric. Atît în procedeul Mitsui, cît şi în procedeul Uhde, reducerea oxizilor de azot şi eliminarea bioxidului de sulf sînt foarte asemănătoare, diferenţa dintre cele două procedee constînd în metodele de recuperare propriu-zisă.

În procedeul Mitsui, gazele reziduale sînt răcite prin spălare cu apă, pentru reducerea temperaturii de la 160 la 120°C înainte de a fi introduse într-un absorber alcătuit din două camere verticale suprapuse între care se mişcă un strat de cocs activat (0,1—0,2 m/h) sub acţiunea gravităţii. Gazele reziduale sînt trecute orizontal de-a lungul patului în camera inferioară în care are loc absorbţia bioxidului de sulf şi apoi în camera superioară, în care se injectează şi amoniac, pentru reducerea oxizilor de azot. În absorber, au loc numeroase reacţii chimice, incluzînd formarea de acid sulfuric, reducerea oxizilor de azot la azot elementar, precum şi formarea de bisulfat şi sulfat de amoniu. După un anumit interval de funcţionare, cocsul activat din camera inferioară a absorberului este înlocuit şi trimis la regenerare, care constă în încălzirea indirectă a acestuia la o temperatură de circa 400°C. În procedeul Uhde, pentru regenerare se foloseşte un desorber. Gazul obţinut după desorbţie, conţine circa 25—30% vol. bioxid de sulf, 50—60% vol. apă, bioxid de carbon şi azot. Cocsul reactivat este depozitat şi apoi sortat, particulele provenite din sfărîmarea acestuia fiind utilizate drept combustibil.

Pentru producerea sulfului, compania Mitsui foloseşte un aşa-numit „reactor cu cocs", în care introduce abur pentru reducerea a două treimi din bioxidul de sulf existent în hidrogenul sulfurat şi apoi amestecă hidrogenul sulfurat cu bioxidul de sulf şi îl introduce într-o instalaţie Claus.

Compania Uhde, pe de altă parte, foloseşte un procedeu Claus modificat, în care hidrogenul format prin arderea nestoichiometrică a gazelor naturale reduce bioxidul de sulf la hidrogen sulfurat, care apoi este transformat în sulf elementar.

O altă alternativă a valorificării sulfului din gazele conţinînd bioxid de sulf o constituie transformarea acestora în acid sulfuric sau livrarea lor sub formă de bioxid de sulf lichid. Atît procedeul Uhde, cît şi procedeul Mitsui asigură un randament de recuperare a bioxidului de sulf de minimum 98% şi a oxizilor de azot de 80%.

Procedeul Shell de desulfurare a gazelor (SFGD) pus la punct în Olanda în anii '60—'70 şi aplicat pentru prima dată pe scară industrială la purificarea unor gaze reziduale de rafinărie din Japonia, într-o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 120 000 Nm^3/h constă din absorbţia bioxidului de sulf pe oxid de cupru pe suport de alumină cu formare de sulfat de cupru. Dacă este necesară şi reducerea oxizilor de azot, aceasta se realizează prin injecţii de amoniac în gaze, întrucît sulfatul de cupru format acţionează catalitic asupra acestei reacţii. Întrucît în acest procedeu absorbentul se află într-un strat în pat fix, pentru regenerarea lui se introduce un gaz reducător (hidrogen, oxid de carbon etc.). Stratul de absorbent regenerat conţine oxid de cupru, şi mici cantităţi de sulfură de cupru şi de cupru elementar, care este reconvertit la oxid. Gazul evacuat după absorbţie conţine 12—15% bioxid de sulf şi este concentrat la 100% bioxid de sulf printr-o instalaţie de absorbţie-stripare, înainte de a fi lichefiat.

Departamentul Energiei din S.U.A. cercetează în prezent utilizarea oxidului de cupru pentru eliminarea oxizilor de sulf şi de azot, folosind în acest scop un reactor cu pat fluidizat.

În laboratoarele Universităţii din Ohio s-a realizat un procedeu regenerabil de desulfurare, folosind oxidul de zinc. Acest procedeu, care permite eliminarea oxizilor de sulf şi a celor de azot, cu un grad de reţinere de cel puţin 90% pentru fiecare din ei, foloseşte un absorber în care se injectează oxid de zinc sub formă de pulbere uscată. Aceasta reacţionează cu bioxidul de sulf şi cu oxizii de azot, reţinîndu-i. Pulberile după absorbţie sînt separate din gaze cu ajutorul unor filtre şi apoi sînt regenerate termic cu recircularea oxidului de zinc. Gazele degajate în timpul regenerării pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric şi a acidului azotic. Procedeul este în curs de experimentare într-o instalaţie pilot.

În S.U.A., compania Noxso a pus la punct un procedeu cu adsorbenţi solizi, pe care l-a experimentat cu bune rezultate. În acest procedeu, se foloseşte ca mediu de adsorbţie aluminatul de sodiu pe suport de alumină. Randamentul de recuperare, atît a bioxidului de sulf, cît şi a oxizilor de azot este de 90%. După saturarea adsorbentului, acesta este regenerat prin încălzirea cu gaze de ardere fierbinţi într-un generator cu pat fluidizat în mai multe trepte. Gazul rezultat este prelucrat la obţinerea sulfului elementar.

Unul dintre procedeele cele mai noi de desulfurare a gazelor şi de eliminare a oxizilor de azot constă în iradierea gazelor cu ajutorul unui flux de electroni. La Pittsburg, în S.U.A., compania Westinghouse a pus la punct, în fază de laborator, un procedeu în care gazele reziduale sînt iradiate cu ajutorul unui flux de electroni într-o celulă ce determină ionizarea gazelor. Particulele ionizate reacţionează cu amoniacul injectat, cu formarea de sulfat şi azotat de amoniu.

O altă companie japoneză a pus la punct un procedeu similar, încă din anii '70, o instalaţie experimentală fiind pusă în funcţiune în Indianopolis, la o centrală termică. În gazele de ardere parţial răcite, se injectează amoniac, înainte ca acestea să fie introduse într-un reactor, în care fluxul de electroni este injectat de două dispozitive de cîte 80 kW, funcţionînd la tensiunea de 800 kV. Prin iradiere, din substanţele existente în gaze se formează azotat de amoniu şi sulfat de amoniu, în particule destul de mari pentru a fi reţinute de filtrele cu saci montate în circuitul de gaze. Produsele rezultate sînt utilizate ca îngrăşămînt.

Compania Chioso Engineering din Japonia a încheiat recent într-o instalaţie-pilot cercetările privind un procedeu de desulfurare prin absorbţie, într-o soluţie amoniacală de săruri feroase, a acidului etilendiamintetraacetic (EDTA). Prezenţa acestui din urmă reactant îmbunătăţeşte absorbţia oxizilor de azot. Bioxidul de sulf este absorbit sub formă de sulfat de amoniu, care reacţionează cu complexul format între oxizii de azot şi EDTA feros, cu formare de sulfat de amoniu. Compania japoneză Mitsui a încercat utilizarea de săruri feroase ale acidului etilendiaminotetraacetic în cadrul unui procedeu propriu de desulfurare.

Compania vest-germană Degussa foloseşte apa oxigenată pentru absorbţia bioxidului de sulf şi a oxizilor de azot, cu formarea de acid sulfuric şi azotic. Un procedeu similar a fost aplicat în anul 1980 de către compania nord-americană Du Pont pentru obţinerea acidului sulfuric din gazele reziduale de la o instalaţie de acid sulfuric de la Kleveland-Ohio.

În S.U.A. a fost pus la punct un alt procedeu de desulfurare prin absorbţie-oxidare, în care gazele reziduale sînt spălate cu soluţii de carbonat de potasiu, cu formare de sulfat de potasiu. În măsura în care în gazele reziduale există oxizi de azot, prin acest procedeu se formează azotat de potasiu.

O altă serie de procedee funcţionează pe principiul absorbţiei bioxidului de sulf în soluţii care apoi sînt supuse regenerării. În acest sens, compania vest-germană Linde a pus la punct un procedeu de separare din gazele reziduale a bioxidului de sulf şi a oxizilor de azot, cu ajutorul unui solvent (dimetiletertetraetilenglicol).

În cazul în care în gaze există şi oxizi de azot, se injectează amoniac pentru reducerea acestora la azot elementar.

În acest procedeu, denumit Solinox, gazele brute sînt răcite într-un schimbător de căldură gaz/gaz cu ajutorul gazelor reci purificate. După răcire, sînt supuse unei spălări, pentru eliminarea halogenurilor, a trioxidului de sulf şi a ceţii.

Apoi, gazele sînt introduse pe la baza coloanei de absorbţie în contra-curent cu solventul, situaţie în care 95% din bioxidul de sulf existent în gaze este absorbit, conţinutul în bioxid de sulf al gazelor reziduale după absorbţie nedepăşind 100 mg/Nm³. Solventul saturat cu bioxid de sulf este introdus într-o coloană de regenerare, unde este încălzit la temperatura de 100°C şi în care se injectează şi abur.

În aceste condiţii, bioxidul de sulf absorbit se separă de solvent, care se reintroduce în circuit. Pentru eliminarea oxizilor de azot, gazele sînt încălzite la temperatura de 300–350°C şi trecute printr-un catalizator, care accelerează reducerea acestora la azot elementar. Gazele astfel purificate conţin circa 90% bioxid de sulf, restul fiind bioxid de carbon şi vapori de apă. Ele pot fi utilizate la fabricarea acidului sulfuric, sau pot fi uscate, lichefiate şi livrate sub formă de bioxid de sulf.

Procedeul descris a fost aplicat în Austria la o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 100 000 Nm³/h, pentru purificarea gazelor reziduale de la o instalaţie de prăjire a sulfurilor metalelor neferoase. În această instalaţie, în care eficienţa de recuperare este de 90%, bioxidul de sulf recuperat este livrat sub formă lichefiată, iar conţinutul în bioxid de sulf în gazele epurate nu depăşeşte 200 mg/Nm³.

Alte procedee sînt axate numai pe desulfurarea gazelor şi folosesc amoniacul ca soluţie pentru spălarea gazelor reziduale. La început, cu ajutorul acestor procedee se obţinea azotat de amoniu, care era folosit drept îngrăşămînt. Datorită faptului că utilizarea acestui îngrăşămînt s-a redus în ultimii ani, s-au realizat procedee de desulfurare cu amoniac, în care amoniacul este regenerabil.

Astfel, Institutul Francez de Petrol a pus la punct procedeul Stackpol în 3 variante de desulfurare, şi anume:

– Stackpol S, în care se recuperează sulf elementar;
– Stackpol SO_2, în care se recuperează bioxid de sulf;
– Stackpol amonium sulfate, în care se recuperează sulful sub formă de sulfat de amoniu.

Primele două variante, în care amoniacul se regenerează, cuprind două secţii principale: o secţie de spălare a gazelor reziduale cu formarea unei leşii sulfitice şi o secţie de tratare a acesteia, pentru recuperarea amoniacului şi obţinerea sulfului sub una din cele două forme dorite.

În funcţie de compoziţia gazelor reziduale brute, este necesară, în unele cazuri, o prespălare menită să elimine unele impurităţi foarte acide, ca acidul fluorhidric sau clorhidric. După desulfurare, gazele reziduale conţin sub 150 p.p.m. vol. de bioxid de sulf. Soluţia de amoniac rezultată după spălare conţine bisulfit de amoniu şi sulfat de amoniu.

În procedeul Stackpol S, această soluţie este descompusă în amoniac, bioxid de sulf şi apă într-un evaporator special. Lichidul rămas, conţinînd sulfat de amoniu, este descompus pe baza unei tehnologii proprii, prin barbotarea de gaze de ardere fierbinţi în lichid. Gazele degajate în acest proces, conţinînd bioxid de sulf, amoniac, vapori de apă, precum şi gaze reducătoare (oxid de carbon şi hidrogen), sînt trimise la un convertor catalitic, în care 2/3 din bioxidul de sulf existent este redus la hidrogen sulfurat. În continuare, gazele sînt trimise într-o instalaţie Claus, în care sulful se formează în faza lichidă în polietilenglicol. În aceste condiţii, se obţine un sulf de mare puritate (min. 99,9%). Gazele reziduale de la această instalaţie sînt incinerate într-o instalaţie specială, în condiţii controlate, pentru a se preveni distrugerea amoniacului, care este recuperat sub formă de soluţie, prin spălarea acestora cu apă.

Procedeul, deşi complicat, a fost aplicat industrial la o termocentrală din Franţa, într-o instalaţie ce prelucrează 100 000 Nm³/h gaze reziduale cu un conţinut de 1 600–1 800 p.p.m. vol. bioxid de sulf.

În varianta tehnologică Stackpol SO_2, leşia sulfitică, în loc să fie descompusă direct, este acidulată cu o soluţie de bisulfat de amoniu, astfel că toţi sulfiţii sînt transformaţi în sulfat de amoniu. O parte din bioxidul de sulf este separată cu acest prilej. Soluţia de sulfat de amoniac este redusă într-un alt reactor la bisulfat de amoniu, care este parţial reciclat şi parţial transformat în bioxid de sulf, amoniac şi apă, prin tratare cu sulf. Acest procedeu este în curs de industrializare într-o instalaţie care va prelucra 37 400 Nm³/h gaze reziduale conţinînd 1,56% vol. bioxid de sulf, care se construieşte la Volgograd, în U.R.S.S.

Desulfurarea gazelor cu ajutorul unor soluţii alcaline se face în 2 variante:

– prima, mai veche şi mai puţin interesantă, constă din spălarea gazelor supuse desulfurării cu o soluţie de hidroxid de sodiu, cu formare de sulfit şi bisulfit de sodiu. Această soluţie este tratată cu hidroxid de calciu, cu regenerarea hidroxidului de sodiu şi pierderea sulfului sub formă de sulfit şi sulfat de calciu;

– în a doua variantă, după spălarea gazelor de soluţia alcalină, soluţiile de sulfit şi de sulfat de sodiu sînt astfel prelucrate încît să permită atît regenerarea hidroxidului de sodiu, cît şi valorificarea sulfului.

Procedeul Wellman—Lord este, în prezent, procedeul de desulfurare a gazelor reziduale care şi-a găsit cele mai numeroase aplicaţii industriale. Pus la punct la sfîrşitul anilor '60, este aplicat în 30 de instalaţii, alte 3 instalaţii urmînd a fi puse în funcţiune pînă în anul 1978. Acest procedeu, în care sulful se recuperează sub formă de bioxid de sulf, se poate aplica atît gazelor reziduale provenite din centrale termice, cît şi celor provenite de la instalaţiile de prăjire a sulfurilor metalelor neferoase, de la instalaţiile de acid sulfuric şi de la instalaţiile Claus.

În acest procedeu, absorbţia bioxidului de sulf se face într-o soluţie de sulfit de sodiu, cu formare de bisulfat de sodiu, care poate fi uşor descompus termic la bioxid de sulf şi sulfit de sodiu, ce se recirculă. Gazele brute sînt comprimate cu ajutorul unei suflante şi apoi răcite cu apă într-un scruber ce funcţionează în condiţii adiabatice. Prin spălare cu apă, se reţin particulele solide şi clorul. Apoi gazele sînt introduse în absorber, unde absorbţia în soluţia de sulfat de sodiu se face într-una sau mai multe trepte. De aici, gazele sînt evacuate în atmosferă, iar soluţia este trimisă la instalaţia de regenerare. Aceasta constă dintr-un evaporator cristalizator, din care bioxidul de sulf împreună cu vaporii de apă sînt eliminaţi folosind pentru încălzire abur de joasă presiune. Vaporii de apă sînt condensaţi şi introduşi astfel în circuitul soluţiei de absorbţie, iar bioxidul de sulf concentrat este trimis în instalaţiile de valorificare corespunzătoare.

Întrucît o parte din sulfitul de sodiu se oxidează la sulfat de sodiu, care nu este descompus în evaporator, pentru a preveni acumularea acestuia, periodic, o parte din soluţie este purjată, iar sulfatul de sodiu este recuperat prin cristalizare şi vîndut.

Un alt procedeu de desulfurare cu ajutorul unor soluţii absorbante a fost pus la punct în S.U.A. de către Biroul Minelor. În acest procedeu, în varianta iniţială, se foloseşte o soluţie de acid citric şi citrat de sodiu, pentru absorbţia bioxidului de sulf din gazele reziduale. După absorbţie, soluţia bogată în bioxid de sulf este introdusă intr-un reactor, în care se introduce hidrogen sulfurat, cu formare de sulf elementar în suspensie. Sulful format se separă prin filtrare, iar soluţia filtrată se reintroduce în circuit. Întrucît generarea de hidrogen sulfurat necesar reacţiei este scumpă, într-o variantă mai nouă acesta a fost înlocuit cu o stripare cu vapori, care permite regenerarea soluţiei de citrat şi separarea bioxidului de sulf.

Un alt procedeu foloseşte ca soluţie absorbantă un amestec de sulfat de sodiu, hidroxid de sodiu şi carbonat de sodiu în soluţia apoasă. În acest procedeu, denumit Allied Soxal, în care, în timpul absorbţiei, bioxidul de sulf în soluţie este transformat în bisulfit de sodiu şi, parţial, în sulfat, regenerarea soluţiei absorbante constă, după o filtrare şi răcire prealabilă, într-o electrodializă, ce se realizează într-o instalaţie alcătuită din mai multe compartimente, separate între ele prin membrane bipolare.

Din grupul de procedee ce folosesc ca absorbanţi compuşi alcalino—pămîntoşi, face parte şi procedeul Philadelphia Electric, în care mediul de absorbţie este o suspensie de oxid de magneziu într-o soluţie apoasă de sulfit de magneziu. Bioxidul de sulf reacţionează cu aceasta din urmă, cu formare de bisulfit de magneziu, care, în prezenţa hidroxidului de magneziu se descompune din nou în sulfit. Sulfitul astfel format, este separat şi descompus termic la oxid de magneziu (care se recirculă) şi bioxid de sulf (care se recuperează). Procedeul a fost aplicat din anul 1983 la 3 termocentrale din S.U.A., unde bioxidul de sulf recuperat a fost folosit la fabricarea acidului sulfuric. Pentru regenerarea oxidului de magneziu (şi recuperarea bioxidului de sulf), în acest procedeu se folosesc cuptoare în pat fluidizat, în timp ce compania General Electric Environmental Service a realizat o variantă, în care regenerarea oxidului de magneziu se face în cuptoare cu tambur rotativ. Şi această variantă a fost recent aplicată pe scară industrială.

Tot în S.U.A., în Pennsylvania, s-a pus la punct procedeul Sulf X, care foloseşte ca absorbant o soluţie de sulfură de fier. Recuperarea sulfului se face cu ajutorul cocsului sau a cărbunelui, care reduce bioxidul de sulf la sulf elementar, ca subprodus rezultînd sulfura de fier ce se recirculă.

La Institutul de Tehnologie din Georgia, S.U.A. s-a pus la punct un procedeu electrochimic pentru desulfurarea gazelor reziduale care se poate aplica oricăror gaze cu un conţinut redus de bioxid de sulf şi cu un conţinut de oxigen nu mai mare de 3%. Acesta constă în trecerea soluţiei bogate în bioxid de sulf printr-o celulă electrolitică echipată cu electrozi şi membrane ceramice de separare, din care, în spaţiul anodic, se degajă trioxidul de sulf. Procedeul menţionat nu a depăşit faza de laborator.

Un alt procedeu electrochimic, cercetat în fază de laborator, permite recuperarea sulfului din gazele reziduale sub formă de acid sulfuric. În paralel, se obţine şi hidrogen. Iniţial, gazele sînt spălate cu o soluţie apoasă de brom, acid sulfuric şi acid bromhidric.

Bromul oxidează bioxidul de sulf absorbit la acid sulfuric, care rămîne în soluţie. Acidul bromhidric format simultan este disociat, cu regenerarea bromului şi eliberare de hidrogen. Pentru separarea acidului sulfuric, o parte din soluţia rezultată de la absorbţie este trecută în contracurent cu un curent de gaze de ardere fierbinţi, care separă acidul bromhidric şi apa de acidul sulfuric de 80—85%.

Nu poate fi încheiată această enumerare a procedeelor de desulfurare a gazelor reziduale, fără a menţiona o serie de variante mai noi, care s-au adoptat la procedeele de adsorbţie cu ajutorul cocsului. Printre acestea, se numără procedeul Resox, care permite obţinerea directă a sulfului elementar, procedeul Sulfacid, în care cărbunele activ pe care s-a adsorbit bioxidul de sulf este supus unei pulverizări cu apă, cu formarea unei soluţii de acid sulfuric diluat (10—20%), procedeul Vertvaco, în care cărbunele activ saturat cu bioxid de sulf este tratat cu un curent de hidrogen sulfurat cu formare de sulf elementar, sau cu un curent de hidrogen cu formare de hidrogen sulfurat etc.

Printre procedeele care au încercat să folosească catalizatori utilizaţi în industria acidului sulfuric pentru a recupera bioxidul de sulf din gazele reziduale sub formă de trioxid de sulf, care prin absorbţia în apă permite obţinerea directă a acidului sulfuric, se numără procedeul CAT-OX, care foloseşte catalizatori de vanadiu, experimentat industrial la o termocentrală din S.U.A. dar care ulterior a fost abandonat.

Un procedeu mai interesant de valorificare a bioxidului de sulf provenit din desulfurarea gazelor reziduale este procedeul Wellman-Lord, care constă din reducerea acestuia la sulf elementar cu ajutorul gazului metan, la temperaturi ridicate, în prezenţa unui catalizator pe bază de alumină. În paralel cu sulful elementar, din reacţie rezultă şi hidrogen sulfurat, care, împreună cu bioxidul de sulf, este introdus într-o instalaţie Claus de obţinere a sulfului elementar. Cercetătorii Universităţii din Szezecin, R. P. Polonă, au pus la punct un procedeu în care absorbţia bioxidului de carbon şi a oxigenului din gaze are loc într-o soluţie de sulfat de cupru conţinînd pulbere de cupru în suspensie. În aceste condiţii, pulberea de cupru se transformă în sulfat de cupru. Procedeul a fost experimentat la uzina de cupru de la Legmica.

La procedeele de absorbţie, în soluţia amoniacală s-au introdus îmbunătăţiri insuflînd aer în soluţiile de sulfit şi bisulfit de amoniu formate, pentru oxidarea acestora la sulfat de amoniu, care, după cristalizare, este valorificat ca îngrăşămînt.

Sulphur 180/85

M.L.

Procedeul mobil MOGD de obţinere a benzinelor şi motorinelor din olefine inferioare

Ţiţeiul şi derivatele sale tind să fie tot mai mult înlocuite cu alţi combustibili (gaze naturale, cărbuni etc.) în procesele de ardere din centralele termice. Singurele domenii de activitate în care produsele petroliere nu sînt înlocuite, sînt industria petrochimică şi sectorul transporturilor rutiere şi aeriene. În această conjunctură, preocuparea pentru obţinerea unor cantităţi cît mai mari de benzină şi motorină dintr-o tonă de ţiţei apare pe deplin justificată şi întru totul necesară.

Compania Mobil a pus la punct un procedeu de obţinere a benzinei şi a motorinei din olefine inferioare (MOGD), care constă din trecerea olefinelor inferioare peste un catalizator zeolitic sintetic care le oligomerizează selectiv la izoolefine cu greutate moleculară mai mare.

Produsele obţinute în limitele de distilare din grupa benzinelor au un indice octanic superior, iar cele cu limite de distilare din grupa motorinelor, un indice cetanic superior, după hidrogenare.

Ca materii prime, în acest procedeu se foloseşte propilena sau butilena, dar procedeul permite folosirea unei game largi de olefine inferioare, de la etilenă, pînă la hexenă. Procedeul a fost testat pe o instalaţie industrială. Se foloseşte drept catalizator zeolitul sintetic ZSM-5, care se caracterizează prin diametrul relativ uniform al porilor de 5,5 Å. Reacţia de oligomerizare are loc în interiorul canalelor de acest diametru şi permite obţinerea unor catene lungi, liniare, cu o grupare metil laterală. Cea mai lungă catenă liniară obţinută fără o grupare metil laterală are patru atomi de carbon. O grupare etil sau mai mare, laterală, prezentă de obicei la carbonul al doilea, se întîlneşte la două sau trei molecule. De aceea, produsele rezultate prin acest procedeu sînt izoolefine a căror structură este, practic, independentă de compoziţia materiei prime, la aceeaşi durată de contact şi la aceeaşi presiune şi temperatură rezultînd aceleaşi produse. Controlul căldurii degajate din această reacţie exotermă este foarte important, asigurarea acestuia implicînd măsuri corespunzătoare în construcţia reactorului.

De fapt, procedeul MOGD este unul din numeroasele procese în care este utilizat catalizatorul ZSM-5. În ultimii zece ani, acest catalizator a fost utilizat în peste 30 de instalaţii. În prezent, în Noua Zeelandă, cu ajutorul aceluiaşi catalizator, a fost pusă în funcţiune a şasea instalaţie industrială pentru obţinerea benzinei din metanol prin procedeul Mobil. Motorina rezultată prin procedeul MOGD după hidrotratare are indicele de brom 4 (faţă de 79 înainte de hidrotratare), iar indicele cetanic 52 (faţă de 33 înainte de hidrotratare) proprietăţi care caracterizează o structură izoparafinică. Conţinutul de sulf al produselor este de sub 0,002%. În timpul oligomerizării şi hidrogenării, rezultă şi mici cantităţi de hidrocarburi aromatice monociclice, care nu depăşesc 5% din cantitatea totală de alchilaromatice.

Motorina obţinută prin procedeul MOGD şi hidrotratarea produselor rezultate satisfac standardele din S.U.A., pentru motorină, iar experimentarea lor pe vehicule echipate cu motoare Diesel a fost cu totul satisfăcătoare, mai ales în privinţa compoziţiei gazelor de ardere.

Combustibilii pentru aviaţie realizaţi prin procedeul MOGD depăşesc standardele S.U.A., atît pentru aviaţia civilă (Jet A), cît şi pentru cea militară (JP-4,-5,-7), noii combustibili deosebindu-se de cei existenţi printr-o mare stabilitate termică şi printr-un punct de congelare mult mai coborît. Benzinele obţinute prin procedeul MOGD au indicele octanic de minimum 92, şi un conţinut de olefine de 94%, de parafine de 4% şi de hidrocarburi aromatice de 2%. Procedeul MOGD permite obţinerea simultană de benzine şi motorine (nehidrogenate) în proporţii variabile în funcţie de cerinţele consumatorilor.

La o singură trecere a olefinelor inferioare prin reactoarele adiabatice umplute cu catalizatorul ZSM-5, se obţine următoarele produse prezentate în tabelul 1, în funcţie de materia primă utilizată.

Tabelul 1

Materia primă:	Etilenă	Propilenă + butilenă	Pentenă + hexenă
Compoziţia produsului:			
C_1—C_3	1	2	1
C_4	3	4	2
C_5 + benzine	57	27	28
Produse cu p.f. peste 160°C	39	67	69

Cele mai bune rezultate pentru obţinerea motorinei nehidrogenate se obţin la o singură trecere, folosind olefinele C_3—C_6. Dacă se foloseşte etilena, pentru a obţine randamente mai mari, este necesară tratarea acesteia la temperaturi mai ridicate.

Trebuie subliniat faptul că toate hidrocarburile neolefinice existente eventual în materia primă folosită (în special parafinele şi cicloparafinele) trec nemodificate prin instalaţie şi pot fi separate ulterior.

Din proces rezultă şi compuşi alchilaţi ai hidrocarburilor aromatice inferioare cu olefinele, în cantităţi mici ce pot fi, în final, separate din motorine. Instalaţia industrială de preparare a combustibililor lichizi sintetici din olefine inferioare este echipată cu patru reactoare adiabatice umplute cu catalizator ZSM-5, din care trei sînt întotdeauna în funcţiune şi unul în regenerare. Pentru controlul temperaturii procedeului, reactoarele montate în serie sînt echipate fiecare cu cîte un răcitor. La intrarea în primul reactor, olefinele folosite ca materie primă sînt amestecate cu o parte din benzina rezultată (separată prin distilare şi reciclată), tot în vederea realizării unui control mai precis al temperaturii. Din produsele rezultate din reactor, se separă prin distilare o fracţiune de benzină, care se recirculă parţial, şi o fracţiune de hidrocarburi superioare din care, prin hidrogenare, se obţine motorina. Regenerarea catalizatorului se realizează prin procedeul convenţional de ardere, cu ajutorul unui curent de aer.

Ordinea de funcţionare a reactoarelor este foarte importantă pentru obţinerea unei activităţi catalitice maxime. Primul reactor, în care intră materia primă proaspătă, este reactorul cel mai solicitat, aşa încît reactorul care cuprinde catalizatorul regenerat intră în poziţia a 3-a, ultima, după care, după o anumită perioadă de funcţionare, intră în poziţia a 2-a, şi apoi în poziţia 1. După aceasta reactorul este trecut la regenerarea catalizatorului. În aceste condiţii, reactorul cu catalizatorul cel mai activ este folosit la temperaturile cele mai mici, menţinîndu-şi activitatea mai mult timp decît în oricare altă ordine de funcţionare. Cu cît temperatura de oligomerizare este mai redusă, cu atît se formează mai multe molecule mai mari, o trecere a instalaţiei pe o producţie mai mare de benzină implicînd o creştere a temperaturii de reacţie. Experienţa acumulată permite construirea unor instalaţii MOGD cu o totală flexibilitate (de la obţinerea unor cantităţi maxime de benzină, la obţinerea unor cantităţi maxime de motorină) costul unei astfel de instalaţii nedepăşind cu mai mult de 10% pe cel al unei instalaţii care poate produce maximum de motorină, respectiv, de olefine superioare din care, prin hidrogenare, se obţine motorină. Această hidrogenare, care este, de fapt, o saturare catalitică a olefinelor cu hidrogen, poate fi făcută atît într-o instalaţie distinctă cît şi într-o instalaţie de hidrotratare aflată pe platforma rafinăriei şi pentru alte hidrogenări.

Procedeul descris a fost aplicat pe scară industrială într-o instalaţie de hidrofinare existentă, modificată, echipată cu 3 reactoare umplute cu catalizatori ZSM-5 produşi pe scară industrială, înălţimea statului catalitic în fiecare din cele trei reactoare fiind de 4 m. Ca materie primă, a fost folosit un amestec de propan—propilenă, butan—butilenă pompat direct de la o instalaţie de cracare catalitică. Experimentarea a durat 70 de zile, perioadă în care s-a verificat posibilitatea de manipulare şi control a trei reactoare adiabatice montate în serie şi s-a demonstrat regenerabilitatea catalizatorului, producîndu-se suficiente cantităţi de combustibili pentru experimentare pe motoare. Randamentele şi selectivitatea catalizatorului au confirmat datele obţinute în instalaţia pilot şi au demonstrat posibilitatea industrializării acestui procedeu.

Randamentele maxime obţinute din olefinele inferioare sînt de circa 80% în fracţiuni apte pentru motorină şi combustibil pentru aviaţie. Datorită marii flexibilităţi a acestui procedeu se consideră că el poate fi aplicat în rafinării şi în industria petrochimică, aplicaţiile cele mai interesante constînd în obţinerea de combustibili sintetici.

Hydroc. Proc. 9/1985

M.L.

O analiză comparativă a procedeelor de alchilare

Necesitatea obţinerii unor cantităţi suplimentare de benzină cu indice octanic superior din olefine inferioare (propene, butene) a actualizat importanţa proceselor de alchilare, producţia de benzină realizată pe această cale reprezentînd în S.U.A., în prezent, 11% din producţia totală de benzine. Alchilarea se poate face, fie cu acid sulfuric, fie cu ajutorul acidului fluorhidric. O comparaţie între cele două procedee este prezentată în continuare. În ceea ce priveşte volumul de investiţii diferenţele dintre acestea nu sînt mari. Conform unor estimări recente, pentru o instalaţie de alchilare cu o capacitate de producţie de 5 000 barili/zi, costul instalaţiei revine la 13,9 mil. $, în cazul alchilării cu acid sulfuric, şi la 14,5 mil. $, în cazul alchilării cu acid fluorhidric, iar pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 7 000 barili/zi, costul unei instalaţii revine la 18,8 mil. $ pentru o instalaţie cu alchilare cu acid sulfuric şi de 18,2 mill $ pentru instalaţii de alchilare cu acid fluorhidric, întrucît în instalaţiile de alchilare cu acid sulfuric reactoarele sînt mai costisitoare şi necesită instalaţii de răcire.

În ceea ce priveşte costurile de fabricaţie, acestea sînt legate direct de tehnologia folosită, aşa încît, pentru comparare, în continuare se descriu două variante de alchilare ale procedeului Stratco.

În varianta de alchilare cu acid sulfuric, instalaţia poate fi împărţită în patru secţii principale;

— secţia de reacţie, în care catalizatorul împreună cu hidrocarburile sînt aduse în contact în condiţii strict controlate;

— secţia de răcire, în care căldura de reacţie este eliminată din reactorul de contact iar fracţiunile uşoare sînt eliminate din izobutanul reciclat;

— secţia de tratare a efluenţilor, în care urmele de acid şi de esteri sînt eliminate din masa de reacţie;

— secţia de fracţionare, în care izobutanul este recuperat pentru reciclare, iar hidrocarburile rămase sînt separate în fracţiunile dorite.

Amestecul de propene şi butene, folosite ca materie primă împreună cu izobutanul proaspăt şi cel reciclat, este introdus în reactorul de contact (contactor) după ce izobutanul reciclat a fost răcit în prealabil. Contactorul este un reactor cilindric orizontal, conţinînd în interior un tub de circulaţie, un dispozitiv de amestecare cu elice şi un sistem de evacuare a căldurii de reacţie. Materia primă împreună cu acidul sulfuric sînt introduse în interiorul tubului de reacţie, unde, datorită circulaţiei foarte rapide, se realizează o emulsie ce permite menţinerea uniformă şi constantă a temperaturii în zona de reacţie. O parte din emulsia realizată este trimisă la un decantor de acid, de unde acidul sulfuric separat este recirculat în contactor. Faza de hidrocarburi separată în decantor este trimisă la o instalaţie de răcire, apoi la o instalaţie de depropanizare, unde se separă propanul şi fracţiunile mai uşoare. Dacă în materia primă folosită la alchilare nu există propan şi propilenă, coloana de depropanizare nu mai este necesară. Faza lichidă rămasă după depropanizare, conţinînd urme de acid şi esteri formaţi prin reacţia dintre acid sulfuric şi olefine, este eliminată prin spălare mai întîi cu acid sulfuric şi apoi cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Apoi, fracţiunea de hidrocarburi este trimisă la o coloană de deizobutanizare, în care izobutanul este separat de alchilaţi. Aceştia din urmă sînt valorificaţi, ca atare, în fracţiunile dorite.

În varianta de alchilare cu acid fluorhidric, instalaţia poate fi împărţită în patru secţii principale, şi anume:

— secţia de reacţie, în care hidrocarburile reacţionează cu catalizatorul în condiţii de lucru optimizate;

— secţia de fracţionare, care implică recuperarea izobutanului pentru reciclare şi separarea hidrocarburilor rămase în fracţiunile dorite;

— secţia de tratare a produselor, în care propanul şi *n*-butanul sînt prelucrate în vederea eliminării combinaţiilor organice fluorurate;

— secţia de regenerare a acidului, în care sînt eliminate impurităţile din acidul utilizat drept catalizator.

În acest procedeu, se folosesc două contactoare. În primul contactor, se introduce o parte din olefinele uscate, folosite ca materie primă, în amestec cu cantitatea totală de izobutan reciclat. Prin amestecare cu catalizatorul, se evită formarea de reacţii secundare, se menţine o temperatură uniformă şi constantă în timpul reacţiei. Emulsia rezultată este parţial trimisă la un decantor, unde are loc separarea fazei de hidrocarburi de faza acidă, aceasta fiind reciclată la primul contactor, în timp ce faza de hidrocarburi este trimisă la al doilea contactor.

În al doilea contactor, se introduce şi restul olefinelor neintroduse în primul contactor, împreună cu restul emulsiei realizată în primul contactor. De aici, masa de reacţie este trecută la un al doilea decantor, din care hidrocarburile separate sînt trimise la o coloană de izobutanizare. Izobutanul separat şi răcit este trimis la primul contactor.

Sistemul adoptat (de introducere a izobutanului reciclat în primul contactor şi de introducere a olefinelor, simultan, în cele două contactoare) permite obţinerea unor alchilaţi cu un conţinut foarte ridicat în izoolefine în primul reactor şi a unor alchilaţi cu un raport normal de olefine — izoolefine în al doilea. Această creştere a calităţii produselor obţinute nu duce la o creştere a costurilor de fabricaţie. În instalaţia de deizobutanizare, în afara separării izobutanului, (care se reciclează) se elimină excesul de *n*-butan, se defluorurează termic alchilaţii formaţi şi se fracţionează izobutanul din fracţiunile C_4 de la reformare sau din alte surse.

Fracţiunea lichidă separată pe la partea superioară a coloanei de deizobutanizare este folosită ca reflux şi ca materie primă şi pentru instalaţia de depropanizare. Fracţiunea ce se separă pe la baza coloanei constituie alchilatul brut care se separă ulterior în fracţiunile dorite.

În coloana de depropanizare, se separă propanul şi compuşii mai volubili. Propanul şi *n*-butanul, în funcţie de utilizare, trebuie supuse unor tratamente pentru eliminarea compuşilor fluoruraţi. Defluorurarea acestora constă din trecerea lor în faza de vapori peste un pat de alumină. Neutralizarea urmelor de acid fluorhidric din produsele alchilate se realizează prin trecerea acestora în fază lichidă printr-un pat solid de granule de hidroxid de potasiu.

Regenerarea acidului fluorhidric folosit drept catalizator se realizează prin trecerea unei părţi din acidul fluorhidric separat în decantoare printr-o coloană de regenerare, din care acidul fluorhidric de mare puritate se separă pe la partea superioară, în timp ce la partea inferioară se evacuează gudroane sau uleiuri acide, formate din acidul fluorhidric şi impurităţile existente în olefinele folosite ca materii prime.

Regenerarea împiedică impurificarea produselor alchilate, de calitate superioară, cu impurităţile provenite din reacţiile secundare şi permite controlul apei în acidul fluorhidric folosit drept catalizator, întrucît aceasta influenţează activitatea şi selectivitatea catalizatorului.

În varianta cu acidul sulfuric, costul aburului, al energiei electrice şi al acidului sînt aproape egale, costul utilităţilor pe ansamblu fiind mai redus în varianta cu acid sulfuric faţă de cel din varianta cu acid fluorhidric, deşi energia debitată în secţia de reacţie propriu-zisă este mai mică în varianta cu acid fluorhidric (care nu necesită nici instalaţii frigorifice). Costurile chimicalelor şi catalizatorilor sînt mai mici în varianta cu acid fluorhidric, deşi acidul fluorhidric este mult mai scump decît acidul sulfuric (dar, fiind utilizat în cantităţi mai mici şi fiind regenerat pe loc, costul total este mai mic). La acidul sulfuric, costul regenerării este destul de mare aşa încît, în S.U.A., multe rafinării trimit acidul sulfuric destinat regenerării la fabricile de acid sulfuric unde costurile de purificare şi concentrare sînt mai mici. În cazul unei instalaţii de alchilare cu o capacitate de producţie de 5 000 barili/zi, dacă se foloseşte acid sulfuric la un cost de 55 $/t (incluzînd şi regenerarea exterioară) costul acidului revine la 33% din totalul cheltuielilor, în timp ce, în cazul folosirii acidului fluorhidric, deşi costul acestuia este de 1450 $/t, costul acestuia revine la numai 5% din totalul cheltuielilor. Compoziţia şi calitatea produselor alchilate rezultate depind de compoziţia materiei prime folosită şi de catalizatorul folosit.

Alchilaţii provenind din 1-butenă şi 2-butenă sînt practic similari, în cazul alchilării cu acid sulfuric, dar diferiţi, în cazul alchilării cu acid fluorhidric. Pe ansamblu, indiferent de materia primă folosită, produsele alchilate cu ajutorul acidului sulfuric au indici octanici mai mari decît cele obţinute cu ajutorul acidului fluorhidric, cu excepţia izobutenei şi a propilenei, la care situaţia este inversă.

De aceea, procedeul de alchilare trebuie ales în funcţie de olefinele folosite ca materie primă, atfel: alchilarea cu acid fluorhidric este preferabilă (în ordine descrescîndă) în cazul folosirii ca materie primă a izobutenei şi a propilenei, în timp ce alchilarea cu acid sulfuric este preferabilă pentru 2-butenă, 1-butenă şi pentenă.

În ultimii ani, în procesele de alchilare a început să fie introdusă propilena în proporţie tot mai mare în cazul alchilării cu acid fluorhidric, consumul de acid nu se modifică la alchilarea propilenei.

Cheltuielile legate de întreţinerea utilajelor sînt mult mai mari în instalaţiile de alchilare cu acid fluorhidric, decît în cele cu acid sulfuric. Un criteriu în alegerea catalizatorului de alchilare, îl constituie toxicitatea acidului folosit. Amîndoi acizii sînt toxici, dar experienţa a demonstrat că în instalaţiile amplasate în apropierea centrelor populate este mai indicat să se lucreze cu un toxic lichid decît cu un toxic volatil, aşa încît, din acest punct de vedere este preferat procedeul de alchilare cu acid sulfuric, intoxicaţiile cu acid fluorhidric fiind mult mai periculoase şi mai greu de vindecat decît cele cu acid sulfuric. Inhalarea de vapori de acid fluorhidric poate provoca edeme pulmonare şi chiar moartea, iar arsurile cu acid fluorhidric sînt, de asemenea, foarte grave.

Ambele procedee sînt aplicate pe scară industrială, largă. În funcţie de condiţiile locale prezentate se poate alege un procedeu sau altul.

Hydroc. Proc. 9/1985

M.L.

Baterii de sodiu-sulf

Pentru punerea la punct a unui sistem convenabil de înmagazinare a electricităţii în perioadele cu consum redus, pentru a putea fi utilizată atunci cînd este nevoie, se fac cercetări de mult timp. Astfel, s-a ajuns la bateria sodiu-sulf, numită şi BETA baterie, iar societatea Chloride Silent Power Ltd (CSP) a anunţat recent progrese importante în punerea la punct a acestor baterii. Trăsătura caracteristică a bateriei sodiu-sulf constă în separarea cu un electrolit solid a doi electrozi lichizi, spre deosebire de bateria convenţională de plumb-acid, care utilizează un electrolit lichid, care separă doi electrozi solizi, Polialuminatul de sodiu, cunoscut ca beta-alumină (de aceea, bateriile de sodiu-sulf se mai numesc şi BETA baterii), este utilizat ca electrolit şi, în general, este în formă de tub deschis la un capăt, deşi s-a propus să se utilizeze şi sub formă de plăci.

În jurul părţii exterioare a tubului electrolit este anodul, format din sulf lichid, închis într-o cutie de oţel. Catodul format din sodiu lichid este conţinut în tubul electrolit. Structura atomică a beta-aluminei conferă materialului proprietăţi care îi dau posibilitatea să fie utilizat într-o baterie sodiu-sulf. Cristalul este compus din blocuri în formă de coloane separate de planuri care conţin ioni de sodiu. Ionii sînt capabili să difuzeze de-a lungul planurilor, materialul avînd astfel o conductivitate mare. În consecinţă, beta-alumina acţionează ca un filtru de ioni selectiv. Cînd celula este descărcată, ionii de sodiu trec prin electrolit şi apoi reacţionează cu sulful, pentru a forma $2\,Na + 3S \rightleftarrows Na_2S_3$.

În special, cînd circuitul este complet, energia chimică a reacţiei este convertită direct în energie electrică. Procesul chimic este reversibil; sodiul şi sulful pot fi regenerate, şi bateria poate fi reîncărcată prin furnizarea energiei electrice care este convertită şi depozitată ca energie chimică. Celula lucrează la o temperatură de 350°C (de aceea cînd se utilizează la conducerea vehiculelor trebuie introdusă într-o cutie izolată).

Sulphur nr. 182, ian — febr. 1986, p. 31.

L.B.

O nouă tehnologie pentru producerea amoniacului

O nouă tehnologie pentru producerea amoniacului, care implică un consum mult mai mic de energie şi un consum mai mic de metal pentru fabricarea echipamentului necesar, a fost pusă la punct de Institutul All-Union al societăţii Chemical Enginering. Prototipuri ale noului echipament au fost testate la Complexul de azot „Togliatii" din U.R.S.S. care are capacitatea de a produce 1,4 mil. t/an N amoniac şi 600 000 t/an N uree.

Fertilizer International nr. 220 febr. 1986, p. 20.

L.B.

Utilizarea fosfoghipsului

Societatea Davy Mc Kee Corp. în colaborare cu Institute of Phosphate Research din Florida au pus la punct un procedeu pentru descompunerea fosfoghipsului. Se utilizează un sistem de grătar circular, pentru a produce acid sulfuric şi un produs secundar inert, care poate fi utilizat la construirea drumurilor. Fosfoghipsul, argilele fosfatice reziduale şi cocsul de petrol se alimentează pe grătarul circular împreună cu alte materiale şi se obţine un gaz cu o concentraţie mare de SO_2. Astfel se poate obţine acid sulfuric la un preţ scăzut într-o instalaţie similară cu cele de la topitoriile de metale. În prezent, se studiază fiabilitatea folosirii fosfoghipsului pentru fabricarea acidului sulfuric la scară industrială, şi în cazul în care acest studiu va da rezultate pozitive, se va obţine o utilizare a fosfoghipsului rezidual şi o economie a sulfului folosit ca materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric.

Phosphorus and Potassium nr. 141 ian. — febr. 1986

L.B.

Îndepărtarea hidrogenului sulfurat

Procedeul DE Sulf pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat a fost pus la punct de societatea Didier Engineering GmbH din R. F. Germania şi poate fi utilizat în unele situaţii unde este necesar să se trateze apele reziduale amoniacale care sînt contaminate cu componenţi acizi. Procedeul constă dintr-un proces de distilare şi aparent este posibil să se obţină o separare completă a amoniacului din gazele acide, care pot fi apoi alimentate într-o instalaţie Claus sau trimise la o instalaţie de acid sulfuric. Amoniacul este recuperat pentru a fi reutilizat.

În acest procedeu, gazul care reprezintă materia primă este alimentat întîi într-un scruber de H_2S şi apoi la un scruber de NH_3; lichidele de spălare de la partea de jos a scruberului de NH_3 sînt utilizate ca lichide de spălare în scruberul de H_2S. În scrumbere se utiiizează ca lichid de spălare un amestec de apă dedurizată, apa din scruberul de NH_3 şi apa de proces în exces.

Soluţiile contaminate din turnurile de spălare sînt apoi alimentate într-un striper, unde amoniacul şi componenţii acizi sînt separaţi ca gaze, utilizînd abur. Dacă este necesar se alimentează apoi apă reziduală la un sistem de curăţire biologică, în timp ce gazele îndepărtate în partea de sus sînt alimentate într-o coloană cu soluţie de amoniac concentrată, în care amoniacul este separat de componenţii acizi. În partea de jos a coloanei se recuperează o soluţie concentrată de amoniac, iar din partea de sus gazele care conţin H_2S. Urmele finale de contaminanţi acizi sînt îndepărtate din soluţie într-un vas de degazare şi sînt combinate cu fluxul principal de gaze acide care se alimentează pentru tratare, fie într-o instalaţie Claus, fie în una de acid sulfuric.

Amoniac pur se poate obţine prin distilarea din soluţia apoasă şi îndepărtarea vaporilor de apă într-un scruber. O parte din amoniac este reciclat — în funcţie de cantitate, conţinutul de H_2S al gazului poate fi redus la orice nivel este necesar —, în timp ce partea rămasă este disponibilă pentru comercializare.

Sulphur nr. 182. ian. febr. 1986. p. 34

• cooperare - dezvoltare

Societatea KTI din Olanda va construi primele instalaţii de recuperare a sulfului pentru Societatea Oil and Natural Gas Comission (ONGC) din India, la Hazira, în apropiere de Bombay.

Instalaţiile au fiecare o capacitate de 12,2 t/zi şi utilizează procedeul Lo-Cat, care are la bază un catalizator pe bază de fier chelatizat, pentru a converti hidrogenul sulfurat în sulf.

Fertilizer International nr. 218, ian. 1986, p. 24.

L.B.

În India, Societatea Snamprogetti va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 1 350 t/zi, şi două instalaţii asociate pentru producerea ureei, de 1 199 t/zi fiecare, la Sawai Modhopur, în statul Rajasthan. Investiţia totală a proiectului va fi de aproximativ 370 mil. dolari şi va intra în funcţiune în 1988/1989.

Fertilizer Internaţional nr. 218, ian. 1986, p. 24.

L.B.

Societatea Supra AB din Suedia îşi va mări capacitatea de fabricare a acidului fosforic de la 240 la 360 t/zi P_2O_5 la instalaţia din Sandskrona. Noua capacitate va intra în producţie în acest an, va necesita o investiţie de 60 mil. coroane suedeze şi se va utiliza procedeul cu semihidrat al societăţii Norsk Hydro Fertilizers Ltd.

Europa Chemie, nr. 2—3, ian. 1986, p. 24.

L.B.

Societatea Petroleos del Norte SA din Spania va construi la rafinăria din Somorrostro o instalaţie pentru producerea metil-*terţ*-butileterului (MTBE), care va avea o capacitate de 45 000 t/an şi va necesita o investiţie de 1,3 mld. pesetas.

Europa Chemie nr. 2—3, ian. 1986, p. 24.

L.B.

Societatea UKF Fertilizers din Anglia va fabrica două noi îngrăşăminte. Un produs pe bază de azotat de amoniu 34,5% N, care are proprietăţi îmbunătăţite de manipulare şi depozitare şi care s-a putut obţine datorită instalaţiei noi de perlare. Îngrăşământul perlat are un conţinut scăzut de umiditate, o formă uniformă şi conţine azotat de magneziu, ceea ce reduce posibilităţile de aglomerare. Al doilea produs este un îngrăşământ mixt granulat, cu formula 23-5-10, şi care poate fi utilizat pentru a menţine concentraţia de potasiu a solului în condiţii speciale.

Fertilizer Internaţional nr. 221, febr. 1986, p. 7.

L.B.

În Spania, Societatea Fosforico Espanol (Fesa) va investi aproximativ 850 mil. pesetas pentru construirea unui sistem care să utilizeze aburul de la instalaţia sa de acid sulfuric de la Huelva. Excesul de abur al instalaţiei va fi utilizat fie pentru obţinerea energiei electrice, fie pentru concentrarea acidului sulfuric.

Fertilizer Internaţional nr. 221, febr. 1986, p. 7.

L.B.

Societatea Stamicarbon din Olanda va construi o instalaţie de uree cu o capacitate de 226 000 t/an, care va face parte din proiectul Kaltim III de la Bontang, Indonezia,. Construcţia va începe în acest an şi instalaţia este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1990. Construcţia instalaţiei de amoniac, cu o capacitate de 271 000 t/an N, a început în luna ianuarie a acestui an şi va intra în funcţiune în anul 1988.

Fertilizer Internaţional nr. 220, febr. 1986, p. 7.

L.B.

Instalaţia de acid fosforic a societăţii Royster Co. de la Mulberry, S.U.A., a fost reamenajată şi va intra în curînd în producţie. Iniţial, ea a avut o capacitate de 127 000 t/an P_2O_5 şi s-a utilizat procedeul cu dihidrat, iar acum va fi capabilă să producă 195 000 t/an P_2O_5 şi se va utiliza procedeul Norsk Hydro cu semihidrant, care realizează un consum mai mic de energie.

Fertilizer International nr. 220, febr. 1986, p. 20.

L.B.

Societatea IMC din S.U.A. a adăugat noi echipamente pentru recuperarea adiţională a căldurii la Complexul de fosfaţi din New Wales. Acestea vor intra în producţie la sfîrşitul anului. Ultima fază a proiectului va costa aproximativ 5 mil. dolari. Lucrările de instalare a acestor echipamente la New Wales au început în anul 1983, cînd s-a introdus un turbogenerator de 51,5 MW pentru a converti aburul de la instalaţia de acid sulfuric în energie electrică. În faza a doua s-au mai adăugat echipamente pentru recuperarea căldurii, iar în prezent s-au încorporat noi superîncălzitoare, pentru a permite o utilizare maximă a turbogeneratorului.

Phosphorus and Potassium nr. 141, ian — febr. 1986, p. 15.

L.B.

La instalaţia de acid fosforic a societăţii Quimbrazil de la Jacupringa, Brazilia, se va mări capacitatea de producţie de la 65 000 la 98 000 t/an P_2O_5 prin instalarea unui filtru cu bandă şi a unui răcitor cu răcire bruscă. Cele 33 000 t/an obţinute în plus vor fi utilizate la alimentarea instalaţiei de extracţie cu solvent.

Phosphorus and Potassium nr. 141, ian — febr. 1986, p. 15.

L.B.

Societatea Bhilai Engineering Corp. din India a dat în funcţiune instalaţia de la Madhya Pradesh, care are capacitatea de a produce 66 000 t/an superfosfat simplu şi 33 000 t/an acid sulfuric. Instalaţia a costat 70 mil. rupii.

Phosphorus and Potassium nr. 141, ian — febr. 1986, p. 15.

L.B.

În Israel, Societatea Haifa Chemicals Ltd, a extins capacitatea de producere a azotatului de potasiu de la complexul din Haifa de la 200 000 la 250 000 t/an KNO_3. Întreaga producţie va fi exportată.

Phosphorus and Potassium nr. 141, ian — febr. 1986, p. 16.

L.B.

Societatea Didier Engineering din R. F. Germania a început construcţia unei instalaţii pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 221 000 t/an, la Ijmuiden, care va utiliza procedeul Stamicarbon. Ea va înlocui trei instalaţii mai vechi, care au trebuit să fie închise din cauza gazelor reziduale de NO_x. Acidul azotic produs va fi utilizat ca materie primă pentru producerea azotatului de amoniu într-o instalaţie cu o capacitate de 140 000 t/an.

Nitrogen nr. 159, ian — febr. 1986, p. 11.

L.B.

Biotehnologie

Studiul actual al obținerii etanolului din celuloză (II)

Procedeul descris poate fi condus și în două faze separate. În prima fază, în condiții mai blînde, are loc o extracție a zaharurilor din hemiceluloze. În a doua fază, celuloza rămasă este supusă unor condiții mai severe de hidroliză acidă, iar hexozele rezultate sînt separate prin centrifugare. În acest procedeu în două faze, hemiceluloza a fost prehidrolizată într-un extruder cu un randament de 80% și cu o durată de ședere în extruder de circa 60 s. În aceste condiții, extruderul nu trebuie confecționat din materiale rezistente la o puternică coroziune, ca în cazul fazei a doua de hidroliză a celulozei. Pentru ambele variante, s-au efectuat analize economice, din care a rezultat că în procedeul cu o singură fază celuloza a fost transformată în glucoză cu un randament de 60%, iar hemiceluloza în glucoză, manoză și xiloză cu un randament de 58%. În varianta cu două faze, gradul de conversie al celulozei în glucoză a fost tot de 60%, iar cel al hemicelulozei de 80%. În fiecare din variante, gradul de conversie al biomasei în etanol este de 30% pentru pentoze și de 45% pentru hexoze, iar randamentul de recuperare a alcoolului format este de 98% și cel de la distilare de 99%.

Pentru o instalație care ar prelucra zilnic 2 000 t lemne de esență tare, exprimate în stare uscată, costul galonului de etanol ar reveni la 0,95 $ la o producție anuală de 37,7 mil. galoane. În varianta tehnologică în două faze, costul galonului de etanol ar reveni la 1,07 $ pentru o producție anuală de 42 mil. galoane. Diferența de costuri dintre cele două variante se datorește, în principal, consumului mai mare de energie în procedeul cu două faze, precum și faptului că la capacitatea de prelucrare menționată costul instalației cu o singură fază atinge 81,4 mil. $ (în prețuri 1980), în timp ce costul instalației cu două faze atinge 94,3 mil. $. Se poate trage concluzia că procedeul cu două faze nu este justificat din punct de vedere economic.

S-au făcut cercetări pentru separarea pentozelor de hexoze înaintea fermentației alcoolice (fără ca pînă în prezent să fie pus la punct vreun procedeu economic), pentru conversie succesivă (constînd din eliminarea etanolului pe măsura formării acestuia, pentru a împiedica inhibarea microorganismelor) pentru conversia simultană a pentozelor și hexozelor (în acest scop sînt necesare alte microorganisme, probabil bacterii termofile) etc.

Aceste lucrări, care prezintă o mare importanță pentru creșterea randamentului în etanol pe tona de biomasă, sînt încă în fază de cercetare, nici pînă în prezent nereușindu-se să se pună la punct un procedeu eficient de conversie a xilozei în etanol.

Cercetările efectuate în ultimii șapte ani, cu privire la hidroliza celulozei cu ajutorul unor reactoare de tip extruder cu o capacitate de prelucrare de 1—2 t lemn uscat pe zi, s-au dovedit îndeajuns de promițătoare prentru a justifica extinderea acestui tip de reactor la capacitate de pînă la 100 t/zi lemn uscat. Pe măsura punerii la punct a unor astfel de reactoare, devine posibilă industrializarea cu o capacitate de producție de 25 mil. gal/an alcool etilic.

Tot în cadrul tehnologiilor ce folosesc extrudere pentru hidroliza celulozei, mai trebuie menționate procedeele care permit obținerea butanolului, a acidului butiric și a acidului acetic prin fermentație, întrucît prețul pe tonă brută obținută pe această cale este de 80 $ față de 40 $/t brută la etanol și față de 38 $/t brută la butanol, acetonă, — etanol. Tehnologiile ce folosesc extrudere devin din ce în ce mai eficiente, dar numai în condițiile unor prețuri mici de livrare a energiei electrice, întrucît din costul total al produselor obținute, 2/3 reprezintă costul energiei electrice. O instalație economică trebuie să prelucreze cel puțin 3 t/h lemn uscat și să producă anual 300 000 galoane etanol, 105 000 galoane acid acetic și 38 000 galoane furfurol sau 245 000 galoane butanol, 145 000 galoane acid butiric, 21 000 galoane acetonă și 38 000 galoane furfurol.

În anul 1981, compania Werner Pfleiderer a folosit într-o instalație pilot un extruder pentru hidroliza la presiune înaltă cu ajutorul acidului sulfuric diluat a deșeurilor celulozice din păduri, din agricultură sau din deșeurile menajere. Materialele au fost comprimate în extruder la presiunea de 35 at, în prezența acidului sulfuric diluat și a vaporilor de apă. Conversia celulozei la glucoză a fost completă în circa 20 s. Produsele de reacție au fost descărcate într-un vas de detentă, de unde s-a recuperat aburul și substanțele volatile (printre care și furfurol), iar glucoza acidulată a fost neutralizată, extrasă cu apă și trimisă la fermentație. Din 453 kg celuloză uscată au rezultat 23,4 galoane etanol. Dintr-un calcul economic, a rezultat că procedeul este eficient dacă prețul deșeurilor de celuloză nu depășește 25 $/t, la o producție anuală de 25 mil. galoane etanol.

O altă companie a pus la punct un reactor de tipul unei pompe cu piston. Din hemiceluloză, s-a obținut furfurolul, iar din celuloze, glucoza. Materialul nehidrolizat a fost recuperat și folosit drept combustibil.

Organizația de Cercetări și Dezvoltări Energetice a statului New York a început experimentarea unui procedeu (procedeul Briuk) de hidroliză a deșeurilor lemnoase cu ajutorul acidului azotic, pus la punct de Universitatea Barkeley din California. În acest procedeu, biomasa măcinată este hidrolizată la monozaharide, care apoi sînt fermentate la etanol. Alte produse solubile sînt transformate în metan, Oxidarea umedă transformă lignina în metanol, care, prin combustie, generează căldura necesară procesului.

Cercetătorii de la Universitatea Purdue s-au axat pe hidroliza în două faze, completată cu extracția hemicelulozei și rafinare prin decristalizarea celulozei, urmată de hidroliză, folosind o soluție de acid sulfuric de 2—5% și o temperatură de 80—100 °C, timp de 4 h. Zaharurile formate din hemiceluloză sînt separate cu ajutorul apei calde. Celuloza separată este dizolvată în acid sulfuric de 90%. Apoi se adaugă apa și se încălzește masa de reacție la temperatura de 100—140 °C. Glucoza se formează, în aceste condiții, fără degradare sau formare de cantități mari de hidroximetilfurfurol. Soluția de glucoză în acid sulfuric este reciclată pentru hidroliza hemicelulozei, obținîndu-se, în final, un amestec de hexoze și pentoze. Un kilogram de acid sulfuric permite obținerea a 3—3,5 kg zaharuri fermentescibile (xiloză și glucoză într-un raport de 1:2). Lignina uscată, conținînd 30—40% celuloză nereacționată, este folosită drept combustibil.

Compania Canertech studiază conversia celulozei la etanol cu ajutorul unei hidrolize ce are loc în prezența vaporilor de acid fluorhidric anhidru. Deși cercetarea se află la început, primele rezultate de laborator sînt încurajatoare. În viitor, compania preconizează experimentarea procedeului într-o instalație pilot și apoi trecerea acestuia într-o instalație industrială.

Celuloza și hemiceloza din lemn se dizolvă în acid fluorhidric la o temperatură variind între −10 °C și +20 °C. Soluția rezultată conține 40% celuloză, lignina separîndu-se ușor, întrucît nu se dizolvă. Prin atacul acidului fluorhidric asupra celulozei, se formează, inițial, fluoruri glicosilicice care se repolimerizează la oligozaharide cu greutate moleculară mică și cu degajarea acidului fluorhidric. În condiții de lucru blînde, randamentul în zaharuri fermentescibile, prin acest procedeu, este de aproape 100%. Acidul fluoric poate fi reciclat.

În Finlanda, compania Tampella experimentează un nou procedeu de hidroliză cu acid sulfuric diluat, pentru obținerea etanolului din biomasă sau din deșeuri menajere. În acest procedeu particulele de celuloză parțial hidrolizate sub presiune sînt descărcate brusc din reactor. După detentă, se separă o fracțiune bogată în lignină de restul masei care se recirculă, făcînd astfel posibilă hidroliza într-o singură fază. Procedeul folosind lignina ca sursă de energie nu mai necesită consumul de resurse energetice exterioare.

Compania Marcoal Chemical Industries din Pennsylvania a pus la punct un procedeu de hidroliză a celulozei în fază lichidă, auhidră cu ajutorul acidului clorhidric, care hidrolizează materialele ligno- celulozice la temperatura de 80 °C cu formare de zaharuri fermentescibile, cu un randament de 70—80%. Dacă temperatura și presiunea de hidroliză cresc, se formează gudroane. În acest procedeu, acidul clorhidric anhidru se comportă ca un adevărat catalizator, care poate fi recuperat integral. Biomasa poate conține pînă la maximum 10% umiditate.

Compania Power Alcool din New Jersey a pus la punct un alt procedeu de conversie a celulozei la glucoză, folosind drept catalizator clorura de calciu. Reacția de hidroliză are loc în

mai puțin de o oră. După primele estimări, cu ajutorul acestui procedeu dinr-o tonă de celuloză rezultă 360 galoane etanol și 453 kg bioxid de carbon. Conform estimărilor companiei, etanolul obținut pe această cale necesită o investiție specifică de 0,5 $ /galon. Compania construiește o instalație pilot pentru experimentarea în continuare, a procedeului. Pilotul costă 8 mil $.

Unul din procedeele cele mai evoluate de obținere a etanolului din celuloză este cel elaborat în Noua Zeelendă, unde cercetările inițiate în cadrul Institutului de Cercetări Forestiere au inceput încă din anul 1975. Noua Zeelandă, dispunînd de cantități uriașe de masă lemnoasă de esență moale *(Pinus radiata)*, a făcut inițial o selecție a procedeelor existente pe plan mondial, alegînd pentru extinderea cercetărilor procedeul Madison și procedeul TVA.

Cercetările de laborator s-au axat pe perfecționarea unei tehnologii în două faze. În prima fază, are loc hidroliza hemicelulozei cu acid sulfuric diluat la temperatura de 140—150 °C. Această fază a fost concepută în proces discontinuu. În a doua fază, are loc o hidroliză a celulozei prin percolare cu acid sulfuric diluat la temperaturi de 175—190 °C. Concentrația acidului sulfuric în ambele faze este de 0,45—0,50%.

În anul 1979, încheindu-se cercetările în fază de laborator, s-a trecut la construirea unei instalații pilot, care a fost pusă în funcțiune în luna ianuarie 1980. Procedeul experimentat cuprinde următoarele șapte operații: hidroliza prin percolare, recuperarea căldurii, neutralizare, răcire, fermentație, distilare și prelucrarea efluenților.

Reactorul de hidroliză folosit în instalația pilot a fost confecționat din oțel inoxidabil Incaloy 825, are diametrul de 450 mm, înălțimea de 2 m, și este proiectat să reziste la presiuni ridicate. Volumul util al reactorului este de 220 l, iar șarja de biomasă lemnoasă de 70 kg. Zilnic în acest reactor pot fi prelucrate șapte șarje, ceea ce reprezintă 0,5 t/zi biomasă lemnoasă. În substanță uscată, această cantitate reprezintă 210 kg/zi.

Lemnul este măcinat fin pentru îmbunătățirea difuziunii zaharurilor din lemn. După încărcarea reactorului cu masă lemnoasă, se injectează în acesta abur pînă cînd întreaga masă ajunge la temperatura de 130—135 °C. Injectarea de abur durează, în general, între 15 și 30 min. În acest timp, are loc hidroliza hemicelulozei accesibile. După încălzire pe la partea de sus a reactorului, se introduce, cu ajutorul unei pompe, acid sulfuric diluat preîncălzit, care intră în reactor la temperatura de 150—155 °C și percolează masa lemnoasă. Umplerea reactorului durează 20—30 min. În acest timp, masa lemnoasă se încălzește la temperatura de 150°C la partea superioară a reactorului și la 140°C la baza reactorului.

Pe măsura umplerii reactorului cu soluția de acid sulfuric, zaharurile provenite în principal din hidroliza hemicelulozei se acumulează la baza reactorului. Pentru a limita degradarea pentozanilor, pe la partea superioară se injectează acid sulfuric diluat la temperatura de 185 °C, astfel ca, în final, concentrația de acid sulfuric din reactor să atingă 0,45—0,50%. Soluția conținînd produsele provenite din hidroliza hemicelulozei se numește prehidrolizat.

Prehidrolizatul este evacuat pe la baza reactorului simultan cu introducerea pe la partea superioară a unei soluții de acid sulfuric diluat (de aceeași concentrație) la temperatura de 180—190 °C. Durata percolării este de 30 min., în care are loc hidroliza celulozei la zaharuri fermentescibile cu un debit de 5 l/min.

Prin percolare, se elimină pentozele rămase (în special arabinoza). Manoza este hidrolizată complet abia la temperatura de 185 °C. Pe măsura creșterii temperaturii biomasei lemnoase, glucoza formată intră în soluția de acid sulfuric. După 120 min. de la începerea percolării la tenperatura de 180—190 °C, toți hidrații de carbon au fost extrași din masa lemnoasă. Din aceleași studii, a rezultat că viteza de hidroliză la glucoză crește mult mai repede odată cu creșterea temperaturii decît viteza de degradare a glucozei. Menținînd un randament optim de hidroliză, timpul de ședere în reactor poate fi scurtat, crescînd temperatura de lucru (la nu mai mult de 200 °C). Hidrolizatul rezultat este trecut într-un reactor, unde se reduce temperatura la 140 °C. Din cauza detentei (la 14 at) o parte din soluție (maxim 8%) se evaporă și apoi este condensată. Condensul rezultat conține 99% apă. O nouă detentă a soluției la presiunea atmosferică duce la răcirea soluției la temperatura de 100 °C. Circa 4% din apa din soluție se evaporă și nu este recuperată.

Hidrolizatul astfel răcit este introdus în rezervoare placate cu polipropilenă și este neutralizat sub agitare continuă cu hidroxid de calciu pînă la atingerea unui *p*H de 4—5. Sulfatul de calciu rezultat la neutralizare este separat prin filtrare.

Nu pot fi atinse randamente mai mari de 80% în zaharuri fermentescibile, față de cantitatea teoretic posibilă, prin procedeele de hidroliză acidă. Randamentul global al hidrolizei în zaharuri, prin procedeul descris, este de circa 70%, din care randamentul în faza de prehidroliză atinge 76—85%, iar cel în faza de hidroliză propriu-zisă de circa 62%. Nu toate zaharurile rezultate prin acest proces sînt zaharuri reducătoare care pot fi fermentate la etanol cu ajutorul drojdiei de bere.

Folosind ca biomasă lemnul din specia *Pinus radiate*, randamentul în zaharuri reducătoare prin acest procedeu este de 48—50%, față de masa lemnoasă uscată, ceea ce duce la un randament de 42 și 44% hexoză față de masa lemnoasă uscată.

În proces se formează și produse secundare. Unii ioni metalici și în special cromul, provenit din aliajele din care este confecționat reactorul, servește drept catalizator pentru degradarea glucozei. Din experiența făcută, a rezultat că glucoza în soluția acidă se descompune numai în mici cantități la temperaturi sub 150°C. Hexozele, în general, sub influența acidului sulfuric diluat se transformă într-un amestec de intermediari reactivi, din care rezultă 5 hidroximetilfurfurol și acizii humici; 5 hidroximetilfurfurolul se transformă mai departe în acid levulinic și acid formic.

Împreună cu substanțele humice, lignina solubilizată se condensează din soluție, formînd un gudron care se solidifică între 100 și 130°C. Întrucît substanțele humice și produsele de condensare pot înfunda conductele și armăturile, hidrolizatul trebuie descărcat din reactor la temperaturi cît mai ridicate.

Faza de neutralizare prezintă probleme, întrucît hidrolizatul conține în afară de acid sulfuric (0,5%) și acizi organici formați prin hidroliza hemicelulozei și prin degradarea glucozei, acești acizi reprezentînd între 30 și 40% din aciditatea totală a soluției. Prin neutralizare, se formează alături de sulfatul de calciu și săruri de calciu ale acizilor organici.

Sulfatul de calciu este mai puțin solubil la 130°C decît la 60°C (700 p.p.m. la 130°C și 2 000 p.p.m. la 60°C). Cu toate acestea, în hidrolizat solubilitatea sulfatului de calciu este mult mai mare decît în limitele menționate (atingînd în anumite condiții 5 400 p.p.m.). De aceea, la neutralizarea hidrolizatului la temperaturi de 70—90°C în soluție rămîne sulfat de calciu în proporții de 2 800—3 100 p.p.m. Dacă neutralizarea are loc la temperaturi mai ridicate, se elimină din soluție cantități mai mari de săruri de calciu.

Din experiențele efectuate, a rezultat că la temperatura de 70—90°C, prin neutralizare cu hidroxid de calciu, precipitatul format este de trei ori mai mare decît dacă neutralizarea decurge la temperatura de 30°C, conținutul în sulfat de calciu al precipitatului crescînd de la circa 55% la 30°C la circa 90% la 70—90°C.

Întrucît trebuie evitată înfundarea schimbătorilor de căldură și formarea de sulfuri, conținutul în sulfat de calciu dizolvat în hidrolizat trebuie menținut la cea mai mică valoare posibilă, limita maximă admisă fiind de 1 400 p.p.m.

Hidrolizatul de celuloză conține și inhibitori de fermentație. Studii recente au demonstrat că majoritatea inhibitorilor sînt derivați fenolici, proveniți din lignină. O cale de depășire a acestei dificultăți constă în adăugarea unei cantități suplimentare de drojdie (1% gr vol.), această cantitate fiind de circa 100 de ori mai mare decît cea necesară fermentării cerealelor.

Alte metode de depășire a acestor dificultăți constau din introducerea unui exces de hidroxid de calciu la neutralizare, sau extracția de acetat de etil, sau un tratament cu sulfit de sodiu, acesta din urmă fiind singurul tratament considerat eficient din punct de vedere economic.

Tratamentul constă din amestecarea hidrolizatului neutralizat cu 0,05% sulfit de sodiu, la temperatura de 130—135 °C, timp de 20—30 min. Tratamentul cu sulfit de sodiu poate fi aplicat hidrolizatului odată cu neutralizarea acestuia după ce *p*H-ul hidrolizatului a ajuns la 5. Acest tratament combinat prezintă o serie de avantaje. În primul rînd, în aceste condiții solubilitatea sulfatului de calciu este minimă, dar înglobează produse organice care îi limitează utilizările ulterioare. Tratamentul combinat are loc într-un vas de presiune, în care temperatura hidrolizatului este adusă la 130 °C și ținut timp de

30 min, după care hidrolizatul este răcit rapid şi filtrat. Acest tratament a dus la imbunătăţirea sensibilă a fermentabilităţii hidrolizatului. Din procesul de hidroliză şi cel de fermentaţie, rezultă mari cantităţi de subproduse. Astfel, dintr-o tonă de lemn uscat rezultă următoarele cantităţi de subproduse: substanţe organice volatile: 4,0 kg; lignină; 268 kg; bioxid de carbon (din combustia ligninei): 560 kg; oxizi de sulf (din combustia ligninei, exprimat în SO_3): 1,0 kg; cenuşă: 0,5 kg; gips de la filtrare: 50 kg; gudroane cu gips: 13 kg; bioxid de carbon (de la fermentaţia alcoolică): 210 kg; uleiuri de fusel (de la distilare): 13 kg; reziduuri solide (şlam): 367 kg.

În ceea ce priveşte volumul reziduurilor de şlam, la o instalaţie ce prelucrează 100 t/zi lemn uscat, rezultă circa 1 850 m^3. Aceste reziduuri conţin sulfat de calciu (2,6 t/zi calciu şi 1,1 t/zi SO_4).

Aceste reziduuri pot fi concentrate şi arse, căldura de ardere fiind suficientă pentru a asigura evaporarea acestora. O altă cale de valorificare, demonstrată în faza de laborator constă în digestia anaerobă. În aceste condiţii, 90% din substanţele organice sînt eliminate cu un grad de conversie în metan de 80%. La o instalaţie ce prelucrează 100 t lemn uscat/zi, se obţin 9 t/zi de metan, cantitate ce reprezintă 25—27% din energia conţinută în masa lemnoasă prelucrată, în timp ce etanolul obţinut reprezintă circa 30% din energia conţinută în masa lemnoasă. Digestia anaerobă elimină 90% din ionii de calciu, magneziu sau de metale grele existente sub formă de carbonaţi, sulfuri sau fosfaţi precipitate.

Ca urmare a acestei prelucrări biologice, efluenţii nu conţin furfurol, acid levulinic, acid formic sau 5-hidroximetilfurfurol. Urmele de derivaţi aromatici proveniţi din lignină dau efluenţilor o culoare brună. Pentru eliminarea acestora, se studiază ozonoliza sau oxidarea umedă în vederea reciclării efluenţilor la digestie.

În prezent, se cercetează şi alte variante de purificare a afluenţilor cu folosirea unui pat fluidizat de carbon activ, sau cu ajutorul unor fungi, urmînd să se aleagă variaţia cea mai economică.

(Internat. Bio-Energy Directory Hand book 1984).

M.L.

recenzii

S. B. BATTALOVA. Fizico-himiceskie osnovî polucenia i primenenia catalizatorov i adsorbentov iz bentonitov, **Bazele fizico-chimice ale obţinerii catalizatorilor şi adsorbanţilor din bentonite şi aplicaţiile lor**, Ed. Nauka, Alma-Ata, 1986, 168 pag.

Argila coloidală, numită bentonită, joacă un rol important în rîndul mineralelor nemetalice. Unele caracteristici ale bentonitei se modifică de la un zăcămînt la altul, aşa că există mai multe tipuri de bentonite, după locul de unde provin. Datorită proprietăţilor adsorbtive şi altor proprietăţi specifice, bentonitele au început să fie folosite în diferite ramuri industriale încă din secolul trecut. Avînd ca parte componentă principală minerale din grupa montmorilonitului, bentonitele constituie o materie primă deosebit de importantă pentru industria petrochimică, industria uşoară, industria alimentară etc. Cartea cuprinde un studiu al compoziţiei, structurii şi proprietăţilor fizico-chimice ale bentonitelor provenite din Kazahstan, U.R.S.S., unde există trei bazine principale cu zăcăminte de bentonită, care au fost supuse unor studii de mai mulţi ani. Studiul prezintă mecanismul de activare acidă a bentonitelor care conţin montmorilonitul ca mineral predominant şi obţinerea din acestea a catalizatorilor activi în cracarea hidrocarburilor. Argilele din grupa montmorilonitului se utilizează de multă vreme în industria de prelucrare a petrolului şi a uleiurilor, dar în alegerea catalizatorilor necesari pentru transformarea hidrocarburilor şi a adsorbanţilor pe bază de bentonite se utilizează încă metoda de tratare empirică a problemei.

Au fost studiate amănunţit, comparativ, proprietăţile catalitice şi fizico-chimice ale argilelor montmorilonitice şi ale alumosilicaţilor industriali sintetici amorfi. Capitolul 1, trece în revistă informaţii generale despre bentonite, capitolul al 2-lea se ocupă de compoziţia, structura şi proprietăţile montmorilonitului, iar capitolul al 3-lea de stabilirea componenţei mineralogice a bentonitei prin diferite metode: analiză de radiaţii X, microscopie electronică, termogravimetrie, granulometrie etc. În capitolul al 4-lea, se enumeră metodele de modificare a bentonitelor, iar în capitolul al 5-lea se tratează problema proprietăţilor catalitice ale bentonitelor, în comparaţie cu proprietăţile catalizatorilor industriali amorfi pe bază de alumosilicaţi, pentru cazul reacţiilor de cracare a hidrocarburilor în condiţii de laborator şi pe instalaţii pilot. Calculele referitoare la distribuţia de cationi şi de sarcini pe straturile reţelei cristaline a montmorilonitului provenit din diferite zăcăminte sînt redate în capitolul al 6-lea. Capitolul al 7-lea oferă date despre bentonitele utilizate ca adsorbanţi ai impurităţilor nocive din uleiurile obţinute din hidrocarburi şi pentru purificarea altor distilate din petrol. Rezultatele privind mecanismul de limpezire şi stabilizare a vinurilor folosind forma sodică a bentonitei sînt redate în capitolul al 8-lea. În final, capitolul al 9-lea se ocupă de aplicaţiile multiple ale bentonitelor: sînt prezentate rezultate proprii ale autoarei, cu aplicaţii în industria vinurilor, zahărului, agricultură şi purificarea apelor reziduale. Pentru întregirea materialului expus, la sfîrşitul fiecărui capitol se fac trimiteri la literatură specifică domeniului.

Cartea este destinată profesorilor din institutele de învăţămînt superior, cercetătorilor care lucrează în domeniul catalizei şi adsorbţiei, specialiştilor din domeniul prelucrării petrolului, industria petrochimică, a uleiurilor, precum şi din domeniul vinificaţiei.

MARGARETA CRAIU

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Probleme ale spectroscopiei FT-RMN cantitative demonstrate prin exemple de ^{31}P-RMN. Problemele prezentate în articol pe baza exemplului spectroscopiei ^{31}P-RMN sînt valabile în principiu şi pentru alte nuclee accesibile RMN. Se indică unele particularităţi. Nucleele cu o sensibilitate de detectare mică şi/sau care apar rareori în natură (^{15}N) adesea nu furnizează spectre cu un raport semnal/zgomot suficient. În cazul cînd apar rar în natură, se pot utiliza substanţe îmbogăţite în izotopi. Nucleele cu un moment quadrupol electric (^{2}H, ^{14}N, ^{17}O, ^{27}Al etc.) furnizează de obicei linii largi în spectru: separarea semnalelor adesea nu este posibilă ori se poate face numai cu o precizie mică. La nucleele cu timpi de relaxare, T_1, parţial lungi (^{13}C, ^{29}Si) sau foarte lungi (^{15}N), precizări cantitative sînt posibile numai prin tehnici de fotografiere speciale. Aceasta se referă şi la nuclee cu o amplificare Overhauser mare (^{13}C) şi la acelea care, în urma unui raport magnetogir negativ, duc la un factor NOE negativ (^{15}N, ^{29}Si). Pot apărea probleme deosebite cu rezoluţia digitală sau cu depărtarea mare de la punctul de excitare la acele nuclee care au un domeniu de deplasare extrem de mare (^{195}Pt). În concluzie se specifică condiţiile care asigură o evaluare cantitativă a spectrelor RMN: concentraţia molară a substanţelor cercetate să fie cît mai mare: să se utilizeze impulsuri de 90°, iar intervalul dintre pulsuri, t_r, să fie cel puţin $4{,}6 \times T_1$. Prin adăugare de reactivi de relaxare paramagnetică, timpii de relaxare T_1 pot fi reduşi considerabil. Denaturarea intensităţii semnalelor prin NOE se evită cu ajutorul decuplării manipulate.

THOMAS, B. şi PORZEL, A., Z. Chem., **26**, nr. 2, febr. 1986, p. 59—62.

A.W.

Utilizarea tehnicii de electroforeză în studiul complecşilor cu liganzi micşti în soluţie. Sisteme de M-nitrilotriacetat-prolinat. Se descrie o metodă nouă implicînd utilizarea electroforezei pe hîrtie pentru studiul echilibrelor în sisteme de complecşi cu liganzi micşti în soluţie. Tehnica se bazează pe deplasarea unui spot de ion de metal într-un cîmp electric. complexanţii fiind adăugaţi în electrolitul de fond la *p*H =8,5. Concentraţia ligandului primar (NTA) a fost menţinută constantă. în timp ce cea a igandului secundar (prolină) a fost variată. S-au folosit reprezentările concentraţiei de prolină în funcţie de mobilitate pentru a obţine informaţii privind formarea complexului mixt şi pentru a calcula constantele de stabilitate. S-a studiat de asemenea şi echilibrele binare M(II)-prolină şi M(II)-NTA. aceasta fiind o condiţie preliminară a cercetării complecşilor micşti. Pentru constantele de stabilitate ale complecşilor metal-NTA-prolinat au fost găsite valorile 5,95; 5,85; 5,20; 3,96 şi 3,90 (valori ale lui log **K**) prentru, respectiv, Cu(II), UO_2(II), Be(II), Co(II) şi Mn(II), la μ =0,1 şi temperatura de 35 °C.

GUPTA, D., SINGH, S. şi YADAVA, K. L., Acta Chim. Hung., **120**, nr. 1, sept. 1985, p. 47—55.

A.W.

Caracterizarea zeoliţilor ZSM-5 amorfi la raze X prin analiză termică şi spectroscopie RMN multinucleară, în stare solidă, de înaltă rezoluţie. Se discută utilizarea potenţială a DTA (analiză termică diferenţială) în combinaţie cu tehnica RMN în stare solidă de înaltă rezoluţie pentru a caracteriza particule foarte mici de zeolit ZSM-5 amorfe la raze X, aflate în amestec într-o fază de gel Si-Al real-amorfă. ^{13}C-RMN, împreună cu DTA s-a dovedit a fi o tehnică rapidă şi precisă pentru detectarea urmelor de ioni de TPA (tetrapropilamoniu) incluşi în matricea unor mici nuclee de ZSM-5. ^{27}Al- şi ^{29}Si-RMN privind distribuţia Si-Al într-o matrice zeolitică au furnizat informaţii suplimentare valoroase asupra unor mici modificări şi reorganizări care au loc în etapele iniţiale ale procesului de nucleaţie şi au manifestat o mare sensibilitate faţă de organizarea structurală a Si-Al, care caracterizează începutul procesului de creştere.

GABELICA, Z., NAGY, J. B., DEBRAS, G. şi DEROUANE, E. G., Acta Chim. Hung., 119, nr. 2—3, iun. — iul. 1985, p. 275—284.

A.W.

Descompunerea heptafluorperoxibutiratului de *terţ*-butil în solvenţi aromatici şi alifatici. Într-un studiu recent, autorii au arătat că heptafluorperoxibutiratul de *terţ*.-butil se descompune în metanol conducînd la heptafluorbutirat de metil şi hidroperoxid de *terţ*-butil, printr-o reacţie de transesterificare. Ei au observat, însă, că această descompunere este puternic influenţată de natura solventului. În prezenta lucrare au fost efectuate studii privind mecanismul de reacţie în cazul descompunerii termice a heptafluorperoxibutiratului de *terţ*-butil în benzen, octan, nitrobenzen, piridină şi metoxibenzen. S-a constatat că în benzen şi octan, descompunerea este în întregime un proces radicalic; în nitrobenzen şi piridină, ea este exclusiv un proces de descompunere ionică; în metoxibenzen, procesul este caracterizat prin scindări atît ionice cît şi radicalice. Rezultă că descompunerea compusului este afectată de polaritatea solventului, vîteza de descompunere creşte cu constanta dielectrică a solventului. Într-un solvent nepolar, cum este octanul sau benzenul, descompunerea are loc homolitic, iar într-un solvent polar, cum este nitrobenzenul sau piridina, ea devine predominant ionică. Deşi constanta dielectrică a nitrobenzenului este mai mare decît cea a piridinei, descompunerea în nitrobenzen are loc mai repede decît în piridină, ceea ce ar putea fi atribuit unui atac nucleofil al piridinei la legătura O—O din heptafluorperoxibutirat de *terţ*.-butil.

SAWADA, H., HAGH, H., AOSHIMA, K., YOSHIDA, M. şi KOBAYASHI M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1985, p. 3448—3452.

E.B.

Cinetica şi mecanismul de clorurare a anilinei cu N-clor-benzensulfonamida de Na în mediu de HCl. S-a studiat cinetica de clorurare a anilinei (S), substanţă de bază pentru coloranţi şi medicamente, cu cloramină-B(CAB) în mediu de HCl. S-a constatat că legea vitezei de reacţie este de forma:

$$-\frac{d[CAB]}{dt} = k'[CAB]\cdot[H^+]^{1,27}[S]^{0,4} + k''[CAB]\cdot[Cl]^{-0,7}[S]^{0,4}$$

Specia activă pentru oxidare este RNH_2Cl^+. Ionul Cl^- catalizează reacţia. S-a obţinut o dependenţă de ordinul doi faţă de concentraţia globală a HCl, aceasta indicînd un ordin cinetic mixt pentru cataliza simultană cu H^+ şi Cl^-.

USHA, B. N., YATHIRAJAN, H. S. şi RANGASWAMY, J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 6, iun. 1985, p. 430—431.

T.S.

Dicationul de ruteniu(II)-tris-(1,4,5,8-tetraazafenantren): un nou fotocatalizator în ciclurile redox pentru producerea de hidrogen. A fost testat un nou complex de Ru, dicationul de ruteniu(II)-tris(1,4,5,8-tetraazafenantren), $Ru(TAP)_3^{2+}$, ca fotocatalizator al producerii radicalului cationic de (MV+) în prezenţa unui agent de sacrificiu. Potenţialele redox în starea excitată pot fi estimate ca fiind: $E^0\left(RuTAP_3^{2+\cdot/3+}\right) < -0{,}21$ V(ESC) şi $E^0\left(RuTAP_3^{2+/1+}\right) > +1{,}38$ V(ESC), indicînd că, spre deosebire de $Ru(bpy)_3^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridină), $Ru(TAP)_3^{2+\cdot}$ este un agent reducător slab şi un oxidant foarte puternic. Starea excitată a acestui complex este stinsă reductiv de agenţi reducători oxidaţi ireversibil (agenţi de sacrificiu). Complexul redus astfel rezultat este capabil să reducă MV^{2+} cu un randament cuantic mai bun decît cu $Ru(bpy)_3^{2+}$. În concluzie, sistemul tricomponent $RuTAP_3^{2+}$ + TEOA (trietanolamină) + MV^{2+} este mai eficient decît cel cu $Ru(bpy)_3^{2\pm}$ şi chiar ceva mai bun decît cel cu $Ru(bpy)_3^{2+}$ (bpz = bipirazină), în aceleaşi condiţii experimentale. Totuşi, instabilitatea $RuTAP_3^{2+}$, manifestată prin fotoliza complexului cu cisteină sau TEOA, ar putea însemna un oarecare dezavantaj în comparaţie cu $Ru(bpy)_3^{2+}$ pentru producerea de H_2 cu un releu de electroni şi Pt coloidală.

KIRSCH-DE MESMAEKER, A., MARTENS, D. şi NASIELSKI-HINKENS, R., Acta Chim. Hung. 119, nr. 2—3, iun. — iul. 1985. p. 245—247.

A.W.

Proprietăţile catalitice ale oxizilor de lantan, neodim şi samariu. Lucrarea prezintă un studiu asupra activităţii catalitice a oxizilor nestoichiometrici de La, Nd şi Sm la descompunerea apei oxigenate. S-a constatat o descreştere a activităţii catalitice în ordinea La > Nd > Sm. Mecanismul de descompunere a apei oxigenate este discutat ca implicînd un proces radicalic în lanţ. S-a măsurat variaţia susceptibilităţii magnetice şi a conductivităţii electrice cu temperatura. S-a stabilit că oxizii sînt izolatori şi conductivitatea electrică este probabil dominată de polaroni.

TIWARY, J. N. şi BHAGAT, S. J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 6, iun. 1985, p. 438—442.

T.S.

Cercetarea catalizatorilor precipitaţi utilizaţi în sinteza amoniacului. A fost pusă la punct o nouă metodă de obţinere a catalizatorilor precipitaţi, din cadrul sistemului $Fe_2O_3-CoO-MgO$, utilizaţi în sinteza amoniacului. S-a stabilit că activitatea catalitică maximă o au catalizatorii în care raportul dintre suma totală a numărului de moli a oxizilor metalelor bivalente faţă de numărul de moli ai oxidului metalului trivalent este ceva mai mic decît unitatea. Astfel de catalizatori se caracterizează prin prezenţa unor cristalite (forma oxidică) de dimensiuni mari, cu o mare suprafaţă specifică. În probele de catalizator reduse apar două faze: CoFe şi α-Fe.

KALUCKI, K., NARKIEWICZ, N., ARABCZYK, W. ş.a., Przem. Chem., **64**, nr. 9, sept. 1985, p. 426—428.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă metodă cinetică de determinare a oxigenului în soluţii apoase. A fost elaborată o nouă metodă cinetică de determinare a oxigenului, bazată pe măsurarea perioadei de inducţie a reacţiei de oxidare a acidului ascorbic, reacţie catalizată de complexul cuprului cu tetraanhidrotetramerul *o*-aminobenzaldehidei. Durata perioadei de inducţie se determină cu ajutorul variaţiei valorii fotoabsorbţiei, datorate formei reduse a complexului, în funcţie de durată. Metoda se preteză pentru analiza apelor naturale. Limitele de determinare a oxigenului sînt cuprinse între 0,5 şi 32 mg/l.

LABUDA, I., IAŢIMIRSKI, K. B., KOLCINSKI, A. G. şi KORGOVA, E. J. Analit. Him., **41**, nr. 1, ian. 1986, p. 85—87.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a galiului cu picramină M în extractele obţinute după extracţia galiului cu acetat de butil din soluţii clorhidrice. A fost îmbunătăţită metoda cunoscută de dozare spectrofotometrică a Ga cu picramina M, prin combinarea acestei metode cu extracţia prealabilă a Ga cu acetat de butil, din soluţii clorhidrice (HCl 6 M). Determinarea nu este deranjată de prezenţa următoarelor elemente în excesul arătat: In — 2 400; Pb — 3 000 Ge — 1 050; Sb — 870; Cd — 800; Se — 560; P — 450; Hg — 280. Determinarea este deranjată de prezenţa ionilor Ca, Cu, Fe^{3+}.

PETROVA, T. V., MATVEEŢ, I. A. şi SAVVIN, S. B., J. Analit. Him., **41**, nr. 1, ian. 1986, p. 35—41.

G.G

Determinarea spectrofotometrică a rodiului (III) şi iridiului (III) cu 3-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinon-4-oxima. La adăugarea unei soluţii etanolice de 3-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinon-4-oximă la o soluţie de Rh(III) sau Ir(III) se formează un complex de culoare galbenă sau galbenă-brună, în care raportul metal : ligand este 1:3, respectiv 1:2. Complecşii sînt solubili în etanol 20%. Autorii au studiat posibilitatea folosirii reactantului pentru determinarea spectrofotometrică a rodiului şi iridiului, stabilind drept condiţii optime de lucru: concentraţii de 0,27—5,24 pentru rodiu, respectiv 1,51 — 15,85 p.p.m. pentru iridiu, în domenii de *p*H de 5,0—7,5, respectiv 5,3—8,0. Sensitivitatea în termenii definiţiei lui Sandell este 0,0044 μg Rh/cm² şi 0,015 μg Ir/cm² pentru log $I_0/I = 0{,}001$, cu absorbtivitate molară de $2{,}32 \cdot 10^4$ şi, respectiv, $1{,}27 \cdot 10^4$ $l \cdot mol \cdot cm^{-1}$. Determinările au fost efectuate şi în prezenţă de ioni străini. Metoda propusă necesită o tehnică simplă. Ea este sensibilă şi complecşii formaţi sînt stabili timp îndelungat. Alţi factori, ca influenţa tamponului, *p*H-ul, durata de încălzire, cantitatea de reactant, nu influenţează absorbanţa. Majoritatea metalelor asociate nu interferează. Sensitivitatea este comparabilă cu cea a altor metode cunoscute.

SHRAVAH, K. şi SINDHVANI, S. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 12, dec. 1985, p. 3 560—3 562.

E.B.

Rolul calităţii substanţelor auxiliare din carbon în spectroscopia de emisie a unor probe de pulberi neconductoare, I. S-a studiat influenţa calităţii unor electrozi auxiliari pe bază de grafit şi cărbune amorf şi a calităţii pulberilor grafitice şi de cărbune amorf, utilizate drept substanţe auxiliare, asupra temperaturii medii a electrodului, asupra intensităţilor liniilor spectrale, asupra raporturilor de intensitate dintre linia spectrală şi fond şi asupra deviaţiei standard a acestor valori, utilizînd amestecuri de pulberi CuO + C drept substanţă model. Valorile sînt afectate în mod decisiv de calitatea electrodului purtător.

II. S-au determinat cantităţile de CO_2 şi CO produse în arc, pentru amestecuri de pulberi CuO + C şi s-a calculat raportul volumelor lor. S-au modificat calitatea electrodului purtător şi cea a pulberii de cărbune utilizate în amestecuri. Valorile obţinute au fost comparate cu temperatura medie a electrozilor purtători şi cu datele caracterului spectral ($\Delta\gamma$, ionic linii atomice) măsurate pentru liniile de cupru. S-a constatat că aceste valori depind de tipul grafitic sau amorf al substanţelor auxiliare de carbon şi, mai ales, de calitatea şi polaritatea electrodului purtător.

SZABÓ, Z. L. şi TATÁR, E. Acta Chim. Hung., **120**, nr. 2, oct. 1985, p. 121—134 şi 135—142.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi proprietăţile fizico-chimice ale hexabromtehnatului de bariu. A fost sintetizat şi studiat un nou compus — $BaTcBr_6$. Sinteza s-a realizat prin reacţia dintre carbonatul de bariu şi acidul tehnetic, folosind drept reducător o soluţie 8,01 M de HBr pe baie de apă, la 100 °C. S-au obţinut cristale brune de $BaTcBr_6$, avînd o structură rombică cu volum centrat. S-au determinat parametrii reţelei cristaline a noului compus.

ZAIŢEVA, L. L., KRUGLOV, A. A. şi BOGDANOV, D. O. J. Neorg. Him., **31**, nr. 2, febr. 1986, p. 331—333.

G.G.

Sinteza şi comportarea termică ale bis(hidrogenfosforamidatului) de bariu şi fosforamidatului de bariu. În continuarea lucrărilor cu privire la sinteza şi comportarea termică a fosforamidaţilor şi hidrogenfosforamidaţilor unor metale alcalino-pămîntoase, autorii descriu, în prezenta lucrare, sinteza şi comportarea termică ale bis(hidrogenfosforamidatului) şi fosforamidatului de bariu. Ambii compuşi, sub formă de monohidraţi, au fost obţinuţi prin amestecarea unei soluţii de hidrogenfosforamidat de potasiu cu o soluţie de clorură de bariu, la valori de *p*H de 6,1—6,4, respectiv 10,0—10,5. Ambii compuşi sînt stabili la temperatura camerei. Monohidratul bis(hidrogenfosforamidatului) de bariu este descompus de apă trecînd peste 100 °C în polifosfaţi, iar peste 500 °C în metafosfat de bariu; nu rezultă nici un fosfat cu grupe imino. Fosforamidatul de bariu, încălzit peste 200 °C trece în *orto*-, di- imidodi- şi trifosfaţi, iar peste 500 °C în difosfat de dibariu. Transformările observate au fost stabilite prin analize chimice, cromatografie pe hîrtie şi colometrie, difractometrie de raze X, spectrofotometrie în IR, precum şi prin analize termodiferenţiale şi termogravimetrice.

SATO, S. şi WATANABE, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 12, dec. 1985, p. 3513—3517.

E.B.

Termoliza $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$. Interesul faţă de oxiclorura de zirconiu hidratată este legat de utilizarea acestui compus pentru obţinerea de ZrO_2 de înaltă puritate. S-a stabilit că termoliza $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, în condiţiile

unei încălziri neizoterme, reprezintă un proces care decurge în mai multe etape, în fiecare fază de deshidratare formîndu-se amestecuri constituite din diferiți hidrați cristalini, dintre care cel mai stabil este trihidratul. Procesul de deshidratare se încheie prin formare de produse amorfe, care conțin un amestec de hidroxo- și oxiclorură de zirconiu anhidră. La temperatura de 690 K cristalizează ZrO_2 tetragonal, care, la 1270 K, trece în forma monoclinică.

NIRȘA, B. M., JADANOV, B. V., MALINOVSKI, V. N. ș.a., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 2, febr. 1986, p. 299—302.

G.G.

Depunerea electrolitică a pulberii de cobalt activ catalitic din electroliți formați din soluții apoase de sulfați. Studiul efectuat a urmărit investigarea depunerii electrolitice a cobaltului sub formă de pulbere în soluții apoase, diluate, de sulfați, procesul fiind adecvat pentru recuperarea din efluenți industriali, a ionilor Co^{2+}, în formă de pulbere cu granulație fină, care poate fi utilizată drept catalizator. Cercetările au fost efectuate cu soluții conținînd 0,0125—0,0500 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,23—1,00 $(NH_4)_2SO_4$, 0,1 H_3BO_3 și 0,07 mol dm^3 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Au fost urmărite influențele exercitate de compoziția băii electrolitice, *p*H, densitatea curentului și durata electrolizei asupra polarizării catodice și eficienței depunerii electrolitice a cobaltului, constatîndu-se că efectele acestor factori asupra polarizării catodice influențează în mare măsură morfologia suprafeței a pulberii de cobalt depuse. De asemenea și activitatea catalitică pare să fie o proprietate sensibilă la morfologie. Baia optimă s-a găsit a fi cu: 0,05 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,46 $(NH_4)_2SO_4$, 0,1 H_3BO_3 și 0,07 mol $\cdot dm^{-3}$ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. În condițiile cele mai adecvate de lucru (*p*H = 4,78, $j = 10$ Adm^{-1} și $t = 15$ min), această baie permite obținerea celui mai bun depozit, caracterizat printr-o activitate catalitică de 99%, cu o eficiență de 32%.

ABD EL-HALIM, A. M. și KHALIL, R. M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1985, p. 2555—3559.

E.B.

O nouă metodă hidrometalurgică de separare a cobaltului de nichel. A fost pusă la punct o nouă schemă tehnologică de separare a cobaltului de nichel, din soluții amoniacale, avînd un conținut de circa 10—20 g/l Co și 5—20 g/l Ni. S-a stabilit că din soluții amoniacale, în prezența ionilor azotat și a cărbunelui activ, cobaltul se poate oxida cu ajutorul oxigenului din aer, cu formarea unui complex cu formula 4 $[Co(NH_3)_6]$ $(NO_3)_3$. Randamentul de formare a complexului este de circa 86%. Precipitatul rezultat constituie un concentrat de cobalt, care se prelucrează în continuare prin procedee cunoscute.

WLODYKA, J., Przem. Chem., 64, nr. 11, noiem. 1985, p. 536—539.

G.G.

Separarea prin cromatografie și extracție a uraniului (VI) cu Amberlite LA-1 din acid malonic. Deși au fost efectuate diverse studii cu privire la separări de uraniu (VI) din medii de acizi minerali, folosind schimbători de ioni anionici, lipsesc studii similare pentru medii de acizi organici. Autorii au studiat separarea uraniului (VI) prin cromatografie și extracție, folosind ca mediu complexant acid malonic și ca fază staționară o coloană de gel de silice încărcat cu Amberlite LA-1 ca agent de extracție. S-a lucrat la valori de *p*H de 2,5—6,0. Striparea a fost efectuată cu diverși acizi minerali (clorhidric, sulfuric și azotic) și hidroxid de amoniu. Separarea uraniului (VI) de metale alcaline, metale alcalino-pămîntoase, mangan, fier, cobalt, nichel, zinc, ytriu, lantan, ceriu, în amestecuri binare, a fost efectuată pe baza diferenței de *p*H la formarea malonatocomplecșilor, iar separarea de zirconiu, hafniu, toriu, scandiu și titan a fost realizată pe baza diferenței de stabilitate a clorocomplecșilor sau sulfatocomplecșilor. Testarea metodei a fost făcută pe probe de roci Metoda este simplă și rapidă.

NARAYANAN, P. și KHOPKAR, S. M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1985, p. 3602—3605.

E.B.

Absorbția compușilor uraniului pe cărbuni activi modificați. Au fost determinate valorile capacităților de absorbție a cărbunilor activi modificați față de compușii uraniului aflați în soluții apoase, în diferite forme chimice. Cărbunii activi utilizați s-au modificat prin tratare cu acid azotic concentrat sau cu amoniac, la temperaturi ridicate. S-a stabilit că pe cărbuni activi modificați, absorbția uraniului din soluții sulfurice, în care uraniul se află sub formă de anioni complecși, decurge deosebit de bine în cazul soluțiilor diluate în uraniu (circa 10^{-3} g U/l). Absorbția uraniului din soluții azotice se poate face cu succes pe cărbuni nemodificați.

JANKOWSKA, H., STAROSTIN, L., PINKAS, K. și PRZYBYTNIAK, G., Przem. Chem., 64, nr. 9, sept. 1985, p. 429—431.

G.G.

Reducerea, reoxidarea și adsorbția CO pe zeoliți sintetici A schimbați cu Co. Diverse probe de zeolit A Co Na cu grad de schimb de la 16,06 la 81% au fost supuse unor cicluri de reducere și reoxidare folosind ca agent reducător și oxidant hidrogenul și, respectiv, oxigenul. Suprafața specifică a zeoliților în stare redusă a fost mai mare decît cea a formelor nereduse. În reacția de metanare a CO nu se obțin rezultate satisfăcătoare. Raportul CO : Co pe zeoliții nereduși și reduși s-a găsit a fi 0,5. Se sugerează formarea ionilor Co^+ după procesul de reducere. În cazul zeolitului $Co_{4,9}A$, structura este parțial distrusă, în timp ce în zeoliții $Co_{1,0}A$, $Co_{2,8}A$ și $Co_{3,4}A$, structura cristalină se păstrează.

AKBAR, S. și JOYNER, R. W., J. Ind. Chem. Soc., 62, nr. 6 iun. 1985, p. 450—453.

T.S.

Noi complecși metalici ai 4-fenil-1-diacetilmonoxim-3-tiosemicarbazonei (BMPTS). Reacția 4-fenil-1-diacetilmonoxim-3-tiosemicarbazonei (BMPTS) cu săruri de cobalt (II) și nichel (II) furnizează complecși diamagnetici de tipul $[Co(BMPTS\text{-}H)_3]$. $[Ni(BMPTS\text{-}H)Cl(H_2O)]$ și $[Ni(BMPTS\text{-}2\ H)(H_2O)]\ H_2O$. Reacția sărurilor de Cu (II) cu BMPTS a dat un pseudotetraedru și/sau octaedru distorsionat avînd formulele $[Cu(BMTSP\text{-}H)X(H_2O)]$ (X = Cl sau Br) și $[(Cu(BMPTS\text{-}2\ H)(H_2O)_3]$. Natura acestor complecși a fost elucidată prin studii spectrale în UV, vizibil, IR și de RMN) și magnetice. Au fost izolați și caracterizați și complecșii de zinc (II), cadmiu (II) și mercur (II) cu formulele $[M(BMPTS)X_2]$ [M = Zn(II), Cd(II) sau Hg(II); X = Cl sau Br] și $[M(BMPTS\text{-}2\ H)(H_2O)]H_2O$ [M = Zn(II) sau Cd(II)].

IBRAHIM, K. M., EL-ASMY, A. A., BEKHEIT, M. M. și MOSTAFA, M. M Acta Chim. Hung. 119, nr. 4, aug. 1985, p. 355—361.

A.W.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Sinteza seleniurii de zinc policristaline. Seleniura de zinc, ZnSe, constituie un material de perspectivă pentru producerea laserelor de mare putere pentru domeniul infraroșu. A fost pusă la punct tehnologia de producere a ZnSe în fază gazoasă, pe baza reacției dintre zincul metalic și hidrogenul selenat: $Zn + H_2Se \rightarrow ZnSe + H_2$. Procesul s-a efectuat la presiuni pînă la 100 KPa, la temperaturi de 600—800 °C, timp de 50—100 ore. Probele obținute au corespuns din punctul de vedere al caracteristicilor optice.

VLADÎKO, M. V., DERNOVSKI, V. I. și TATARCENKO, V. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 2, febr. 1986, p. 208—210.

G.G.

Cinetica procesului de dizolvare și difuziune a unor metale și semiconductori în telur topit. Telurul în stare topită se folosește drept mediu de creștere pentru o serie de monocristale și din acest motiv datele privind dizolvarea și difuziunea unei serii de elemente în Te topit prezintă un deosebit interes teoretic și practic. Folosind metoda discului rotativ, s-a cercetat cinetica procesului de dizolvare în Te lichid a următoarelor elemente și aliaje: Cu, Mo, Ta, Si, GaAs, ZnTe. Pe baza datelor experimentale au fost trasate graficele care descriu cinetica procesului de dizolvare și a fost dedusă ecuația generală care descrie procesele fizico-chimice care au loc în decursul aplicării tehnologiei de mai sus. Se dau datele experimentale obținute.

DENISOV, V. M., SURÎGHIN, P. M., DUBOVNIKOV, G. S. și BELEȚKI, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 2, febr. 1986, p. 220—223.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza de ciclopentanoide cu ajutorul carbonilării cu complecşi de paladiu. Sinteza ciclopentanoidelor este un important obiectiv al chimiei organice industriale. Într-o lucrare publicată recent, autorii au descris o reacţie de carbonilare, catalizată de paladiu, pornind de la halogenuri de alil, oxid de carbon şi biciclohepta dienă. Produsul de reacţie poate suferi o reacţie retro-Diels-Alder cu formarea unei alchilidenciclopentenonă. În general, funcţionalizarea carbonului alilic din partea de ciclopentanonă a produsului de reacţie este de dorit în vederea obţinerii unei clase de prostaglantine -şi a altor ciclopentanoide, prin piroliză, însă elaborarea ciclului de cinci membri (ciclopentenoic) pentru a se introduce catene în poziţia ß faţă de grupa carbonil este deficilă. Pentru a învinge această dificultate, autorii au recurs la aductul, uşor accesibil, între ciclopentadienă şi acetat de vinil. Noua sinteză a 2-ciclopentenonelor 4,5-disubstituite, realizată de autori, constă în alchilarea şi ciclocarbonilarea unui acetoxiderivat de biciclo(2,2,1)hept-2-ină, urmate de izomerizarea unei duble legături exociclice la poziţia internă, funcţionalizarea enonei astfel formate şi piroliza. Împreună cu compuşii dioriţi, rezultă şi ciclopentadienă şi acid acetic. La rîndul său, acidul acetic poate fi folosit pentru a porni un nou ciclu de reacţii, după transformarea în acetat de vinil, prin reacţie cu acetilenă, şi formarea aductului Diels-Alder cu ciclopentadiena. Întregul proces necesită numai o halogenură de alil, oxid de carbon, acetilenă şi un substrat organic pentru introducerea unei a doua catene alchilice. În afară de prostaglantină, alt compus uşor accesibil prin această metodă este dihidrojasmona. Metoda folosită pentru sinteza 4,5-dialchilciclopent-2-enonelor este ilustrată pentru cazul derivatului 4-metil-5-etil.

AMARI, E., CATELLANI, M. şi CHIUSOLI, G. P., Chim. Ind. (Milano), **68**, nr. 1—2, ian. — febr. 1986, p. 51—52.

E.B.

Reacţii de cicloadiţie periferică *exo*-selectivă ale pirido[2,1-a] izoindolului. Pirido[2,1-a]izoindolul se cicloadiţionează la dipolarofili olefinici, în mod puternic *exo*-selectiv, formînd cicloaducţi controlaţi cinetic, care izomerizează gradual în aducţi Michael, spre deosebire de reacţia cu dipolarofili acetilenici, unde singurele produse de reacţii sînt cicloaducţii prin migrare de hidrogen. Prin urmare, cicloadiţiile cu dipolarofili olefinici au loc nu pe calea unor intermediari zwitterionici, ci pe calea unei ciclizări sincrone. Se consideră că *exo*-selecţia ar rezulta din cicloadiţia $8\pi + 2\pi$.

KAJIGAESHI, S., MORI, S., FUJISAKI, S. şi KANEMASA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1985, p. 3547—3551.

E.B.

Degradarea fosmetilanului. S-a studiat degradarea fosmetinului, 0,0-dimetil-S-N-(2-clorfenil-butiramido)metil-ditiofosfat, pe o suprafaţă inertă şi în apă, în prezenţa radiaţiilor UV. Direcţiile principale de fotodescompunere au fost: hidroliza, înlocuirea clorului cu hidrogen şi grupa hidroxil, hidroliza amidei şi ciclizarea. Produsele principale de degradare, separate prin cromatografie de lichide şi pe strat subţire, au fost: N-hidroximetil-2-clorbutiroanilidă, 2-clorbutinoanilidă, 2-hidroxibutiroanilidă, butiroanilidă, 2-amino-3-clorbutirofenonă, 4-amino-5-clorbutirofenonă, 2-cloranilină şi 2-propilbenzoxazol.

KOVACS-HUBER, Gy., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 4, apr. 1985, p. 449—455.

T.S.

Derivatizarea ceto-acizilor graşi. IV. Reacţia acidului hidrazoic cu esteri de ceto-acizi graşi cu catena lungă. În cursul unei încercări de a sintetiza tetrazoli aciclici, s-a studiat reacţia acidului hidrazoic cu ceto-acizi graşi cu catena lungă. Reacţia 10-oxoundecanoaţilor de metil cu HN_3, timp de 24 ore, a dat derivaţi de amidă (IIb) şi de uree (III), în timp ce aceeaşi reacţie pe o durată mai lungă (4 zile) a furnizat ambele amide (IIa şi IIb). În mod similar, 12-oxooctadecanoatul de metil (IV) a dat un amestec izomer de derivaţi amidici (Va şi Vb). O altă încercare de a prepara tetrazol utilizînd azidă de sodiu şi o cantitate catalitică de H_2SO_4 a dat din nou derivaţi amidici. Reacţia în prezenta unor cantităţi mari de metanol a dat de asemenea derivaţi amidici.

AHMAD, F., SIDDIQI, S. F. şi OSMAN, S. M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 2, febr. 1985, p. 62—65.

A.W.

Conversia derivaţilor de tozil şi mezil ale grupei morfinei. XXIV. Reacţii ale derivaţilor de morfină conţinînd un sistem alilic dublu. Pe baza unor studii repetate şi extinse ale mecanismului reacţiilor de substituţie nucleofilă a 6-0-tozil-14β-clor-(brom)codeinei conţinînd un sistem alilic dublu (în prezenţa ionilor Cl^-, Br^3 şi N_3^- şi în absenţa unui partener nucleofilic exterior), s-a constatat că rezultatele anterioare ale autorilor (partea XIII) sînt valabile numai pentru reacţia 6-0-tozil-14β-bromcodeinei şi că în molecule conţinînd unităţi de halogenură de alil şi tozilat de alil, secvenţa reactivităţii este următoarea: bromură de alil > tozilat de alil > clorură de alil. Luînd în consideraţie acestea, se propune o nouă combinaţie de mecanism.

BERÉNYI, S., MAKLEIT, S. şi RANTAL, F., Acta Chim. Hung., 120, nr. 2, oct. 1985, p. 171—174.

A.W.

Bazele şi dezvoltările stereochimiei macromoleculare. Deşi la distanţă de trei decenii de la naşterea ei, stereochimia macromoleculară este încă relativ puţin menţionată în afara cercetării specialiştilor, pentru a putea reprezenta o schemă interpretativă esenţială în vederea înţelegerii proprietăţii polimerilor sintetici şi naturali şi a procesului de polimerizare. În articol sînt expuse bazele acestei discipline şi unele rezultate semnificative obţinute recent. S-a încercat să se demonstreze contribuţia dată de studiul macromoleculelor stereochimiei fundamentale pe plan conceptual, cu lămurirea unei întregi serii de probleme mai importante. Sînt tratate în special aspectele următoare: probleme de stereoizomerie şi de nomenclatură; microtacticitatea şi spectrometria RMN; chiralitatea catenelor macromoleculare.

FARINA, M., Chim. Ind. (Milano), **68**, nr. 1—2, ian. — febr. 1986, p. 62—68.

E.B.

Reacţii omogene ale celulozei în sisteme de solvenţi organici. După o trecere în revistă a sistemelor neapoase cunoscute la ora actuală, capabile să dizolve celuloza fie singure, prin interacţiuni intermoleculare („sisteme nederivatizate"), fie cu formare de derivaţi cu valenţe principale instabili („sisteme derivatizate"); se prezintă rezumativ şi critic rezultatele experimentale cunoscute în legătură cu alchilarea, acilarea şi grefarea omogenă a celulozei în asemenea soluţii. Se accentuează faptul că, dintre numeroasele sisteme de solvenţi, numai puţine se pretează ca medii de reacţie pentru transformări omogene; astfel, dintre cele nederivatizate, sistemul dimetilacetamidă/LiCl, iar dintre cele derivatizate, sistemul N_2O_4/DMF, în care se obţin — desigur, cu transesterificarea azotitului de celuloză rezultat iniţial — diverşi esteri ai celulozei necunoscuţi pînă acum şi sulfaţi de celuloză cu un grad mic de substituire, dar complet solubili în apă. În cadrul unei discuţii finale, se compară avantajele şi dezavantajele efectuării în condiţii omogene, respectiv eterogene, a alchilării şi acilării celulozelor.

Articolul are 68 de referinţe bibliografice.

PHILIPP, B., LUKANOFF, B., SCHLEICHER, H. şi WAGENKNECHT, W., Z. Chem., **26**, nr. 2, febr. 1986, p. 50—58.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Ecuaţia generalizată a fluidizării. Pe baza analizei matematice a stării de ansamblu a stratului fluidizat, luînd în consideraţie structura fizică şi proprietăţile acestuia, a fost dedusă o ecuaţie diferenţială, care descrie în mod analitic procesul de fluidizare şi care cuprinde valorile reale ale parametrilor procesului. Pe baza ecuaţiei diferenţiale obţinute, a fost construit un grafic ce se poate utiliza în aplicarea tehnologică a calculului matematic propus.

GREK, F. Z., J. Pricl. Him., **59**, nr. 1, ian. 1986, p. 98—103.

G.G.

Cu privire la dizolvarea particulelor solide în aparate cu agitator. În aparatele cu agitare, transportul de masă de la suprafaţa particulelor solide către mediul de lucru este determinat de starea hidrodinamică în zona învecinată cu particulele şi, în primul rînd, de procesele de curgere de la suprafaţa particulelor. A fost dedusă o nouă ecuaţie, care descrie procesul transportului de material de la suprafaţa particulei solide, supusă la dizolvare, într-un aparat cu agitare, în care se iau în consideraţie forţele exercitate de fluidul înconjurător asupra particulelor în curs de dizolvare.

OREL, S. M., J. Pricl. Him., **59**, nr. 1, ian. 1986, p. 103—107.

G.G.

Studii de aerare a soluţiilor. Rezultatele experimentale de eliminare din soluţii a compuşilor cloruraţi cu solubilitate redusă în apă au fost folosite pentru determinarea valorilor coeficientului α din legea lui Henry, care controlează transferul de masă prin interfaţa aer — apă a bulelor de aer care străbat soluţia. Pentru diverşii compuşi studiaţi, tendinţa valorilor α sugerează că valori mai mari ale lui α insoţesc caracterul hidrofob al compusului şi facilitarea îndepărtării lui. Ca solvent organic pentru reţinerea compusului antrenat la interfaţă s-a găsit a fi preferabil uleiul mineral. Valoarea constantei de adsorbţie depinde de energia de adsorbţie a acestor compuşi hidrofobi la interfaţa aer — apă.

VALSARAJ, K. T., J. Ind. Chem. Soc., **62**, nr. 6, iun. 1985, p. 478—482.

T.S.

Membrane enzimatice capilare termostabile. Au fost preparate membrane enzimatice capilare pornind de la o soluţie polimerică conţinînd polisulfonă (20% în greutate), polivinilpirolidonă (10% în greutate) şi N,N-dimetilacetamidă (70% în greutate), după o tehnică de inversiune de faze, filînd soluţia polimerică cu ajutorul unei filiere prin care fluxul polimerului şi cel al lichidului coagulant în cazul de faţă, apă pură) sînt trecute prin presiune hidrostatică. Microorganismul utilizat, *Sulfolobus solfataricus*, este o bacterie în formă sferică, cu diametrul de circa 1 μm, avînd temperatura optimă de creştere de 87 °C, pentru o valoare pH = 3,5; este extraordinar de rezistent la temperatură, acizi, solvenţi organici şi la agenţi denaturaţi clasici, cum este ureea. Enzima cu care au fost încărcate membranele a fost β-galactozidaza. Pentru caracterizarea din punctul de vedere al permeabilităţii şi al proprietăţilor hidraulice, membranele au fost supuse unor teste de permeabilitate şi de putere-deformare. Morfologia structurii membranelor a fost studiată prin microscopie electronică. Proprietăţile catalitice ale fibrei faţă de β-galactozidază au fost evaluate cu ajutorul unei analize cinetice. Activitatea celulei a fost testată prin măsurarea vitezei de obţinere a glucozei la diferite concentraţii de lactoză din produsul de alimentare a reactorului şi la diferite presiuni hidrostatice aplicate. Se conclude că folosirea unor membrane enzimatice configuraţie capilară, în care microorganisme, ca, de exemplu, *S. solfataricus*, permit imobilizarea celulelor bacteriene, prezintă multiple avantaje: posibilitatea de a se lucra la temperaturi ridicate (în jur de 70 °C) şi cu presiuni de circa 2 atm, disponibilitatea unui sistem în care bacteria îşi poate conserva activitatea iniţială pe o durată de aproximativ 600 ore, procedura de imobilizare comportă o micşorare a rezistenţei la transport al membranei celulare care cuprinde microorganismul, fără modificarea activităţii enzimatice specifice.

DRIOLI, E., FILOSA, M., CATAPANE, G., IORIE, G., DE ROSA, M., GAMBACORDA, A. şi LAMA, L., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 11, noiem. 1985, p. 617—622.

E.B.

Căptuşirea şi acoperirea de aparate cu materiale plastice. Pentru împiedicarea coroziunii, eroziunii şi aderenţei pe pereţi a diferitelor depuneri, aparatele, recipienţii şi conductele construite din oţel sînt deseori căptuşite şi acoperite cu materiale plastice. Pentru a realiza o combinaţie nouă, adecvată, a materialelor trebuie să se ţină seamă de anumite aspecte fizice şi chimice: capacitatea de încărcare chimică şi termică a materialelor plastice; modulul de elasticitate diferit al materialelor plastice faţă de cel al oţelului; coeficientul de dilatare diferit de cel al oţelului; permeabilitatea materialelor plastice; aderenţa materialelor plastice de suport. Considerarea acestor aspecte decide în practică succesul folosirii unui material plastic. În general, însă, este mai raţional să se clasifice protecţia contra coroziunii nu după materiale ci după domeniile de grosime a stratului protector: sisteme de strat subţire pînă la 0,4 mm; sisteme de strat gros de 0,4—1,5 (2,5) mm; căptuşeli de 2,5—6 mm. Articolul dă o privire de ansamblu asupra domeniilor de aplicare a materialelor plastice pentru căptuşirea şi acoperirea construcţiilor de oţel, insistîndu-se asupra construcţiilor de aparate chimice şi conducte, unde, ca urmare a cerinţelor, grosimea straturilor protectoare din materiale plastice atinge mai mulţi milimetri.

RIMANEK, R., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 2, febr. 1986, p. 114—119.

E.B.

Transferul de masă în amestecuri de înaltă viscozitate. Cu toate că mediile de înaltă viscozitate intervin frecvent în industria chimică, petrochimică, farmaceutică şi alimentară, proiectarea optimă a instalaţiilor de schimb de masă pentru separarea unor asemenea amestecuri este posibilă numai limitat, din cauza lipsei de date. Pentru a completa cunoştinţele asupra proceselor de schimb de masă în amestecuri înalt-viscoase, au fost efectuate experienţe privind dinamica de fluide şi transferul de masă cu diferite plăci de fund perforate. În acest sens s-au efectuat teste de absorbţie cu sistemul material oxigen (din aer) — glicerină/apă modificîndu-se parametrii de lucru şi de material, precum şi geometria plăcii de fund perforate. Rezultatele determinărilor au arătat că performanţa de separare a unei plăci de fund perforate poate fi considerabil mărită prin alegerea potrivită a condiţiilor de lucru şi a geometriei plăcii de fund perforate.

MAHIOUT, S. şi VOGELPOHL, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 2, febr. 1986, p. 56—62.

A.W.

Maşini pentru transfer de masă. Şanse pentru construcţia de echipament şi pentru industria care transformă materiale. Industria transformatoare de materiale este una din ramurile industriale cele mai intensive din punct de vedere energetic, între altele pentru că face uz de toate posibilităţile oferite de maşini. Transformări de materiale, de natură pur fizică, chimică sau biologică, nu mai pot fi concepute fără introducerea de maşini de diferite tipuri. Două cauze sînt deosebit de importante pentru introducerea de maşini: accelerarea apreciabilă a procesului transformator de materiale şi tendinţa eliberării oamenilor de munci grele. Maşinile transformatoare de materiale oferă mari şanse pentru construcţia de echipament şi industria transformatoare de materiale. La transferul de căldură şi de masă, cît şi în tehnica reacţiilor, maşinile au dobîndit, însă, o răspîndire relativ limitată, cu toată tendinţa neîndoielnică spre folosirea acestora. Spre deosebire de aparate, maşinile pot fi construite mai compact, adică, la aceeaşi mărime, sînt mult mai eficiente. Premisă pentru introducerea cu succes a maşinilor este, însă, cunoaşterea principiilor fundamentale teoretice ale procesului, pentru ca pe baza posibilităţilor existente, să se poată trece la realitatea industrială. În articol sînt discutate asemenea principii fundamentale ştiinţifice şi tehnice referitoare la proces şi funcţionarea maşinilor. Ca exemplu de maşini de transfer de masă sînt descrise două maşini: una cu mişcare de rotaţie, în care lichidul este pulverizat şi repartizat în curentul de gaz, şi alta cu mişcare liniară, în care gazul este dizolvat în bule şi repartizat în lichid.

BRAUER, H., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 2, febr. 1986, p. 97—107.

E.B.

Coloane cu umplutură. Coloanele cu umplutură sînt folosite în inginerie pentru procese de separare de substanţe, ca de exemplu rectificarea, absorbţia, desorbţia, extracţia lichid/lichid şi separarea de particule. Alte domenii de utilizare sînt tehnica frigului, biotehnologia şi industria chimică. Datorită paletei largi a diferitelor tipuri şi materiale de umpluturi, coloanele cu umplutură pot fi introduse şi în cazul unor condiţii extreme de proces (vid, presiune ridicată, temperaturi mari, debite mari, medii agresive). De regulă, coloanele cu umplutură sînt străbătute de două faze în contracurent, în timp ce stratul de umplutură stă pe loc, adică

este folosit ca pat fix. În cazuri speciale, viteza gazului este aleasă atît de mare încît umplutura se dilată şi elementele lui se mişcă sau plutesc într-un pat fluidizat. În articol sînt arătate diferite tipuri de umpluturi sistematizate după geometria şi proprietăţile fizice. Construcţia principială a unei coloane cu umplutură, cu elementele interne necesare, este prezentată pe exemplul unei coloane cu contracurent gaz/lichid, ţinînd seamă că acest tip de coloană este cel mai mult utilizat în industria chimică. Pentru acest caz sînt prezentate şi bazele cu privire la dinamica fluidelor şi transferul de masă în umplutură.

MERSMANN, A. şi DEIXLER, A., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 19—31.

E.B.

Calculul constructiv şi tehnologic al unui granulator cu taler. Granulatoarele (peletizoarele) cu taler se utilizează frecvent în industria chimică, în special pentru producerea de îngrăşăminte granulate. Deoarece pînă în prezent nu a fost elaborată o teorie unitară pentru calculul granulatoarelor industriale, autorii propun un nou mod de calcul, prin care se pot determina valoarea razei talerului granulatorului şi productivitatea acestuia în funcţie de caracteristicile fizico-chimice ale materialului şi de condiţiile procesului tehnologic. Modelul de calcul propus poate fi utilizat în proiectarea granulatoarelor cu taler.

KONONENKO, N. P., ŢBAKAL, S. V., HOLIN, B. G. şi STRELŢOV, V. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **29**, nr. 1, ian. 1986, p. 123—126.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Fluorurarea electrochimică — o privire de ansamblu. Fluorurarea electrochimică este o metodă valoroasă din punct de vedere preparativ şi industrial, deoarece permite obţinerea unor produse variate. Cuprinderea multor tehnici sub denumirea „fluorurare electrochimică" a produs multe confuzii, mai ales în ceea ce priveşte discutarea posibilelor mecanisme de reacţii. Definirea generală a fluorurării electrochimice sună cam aşa: „Se fluorurează prin oxidare anodică un substrat care este dizolvat sau suspendat într-un solvent ce conţine fluorură". Autorii prezintă în articol o privire de ansamblu asupra lucrărilor apărute în anii 1974—1983 referitoare la fluorurarea electrochimică. Sînt subliniate în special lucrările preparative după procedeul Simons, principiul aparaturii propuse de acesta în 1949 modificîndu-se puţin în timp. Construcţia acestei aparaturi este formată din trei părţi: o celulă electrolitică cu rol de reactor; un dispozitiv pentru pregătirea şi colectarea produselor gazoase; alimentarea de curent — tensiune cu partea de măsurare şi reglare. Ţinînd seamă că, de regulă, la perfluorurarea electrochimică, un schelet molecular poate rămîne neschimbat sau poate suferi izomerizare, ciclizare, polimerizare sau fragmentare, este cercetată comportarea la perfluorurare a următoarelor clase de compuşi: combinaţii alifatice; derivaţi ai benzenului; acizi carboxilici şi derivaţi ai acestora, aldehide şi alcooli; eteri; amine; derivaţi ai piridinei; combinaţii de sulf; combinaţii de clor, brom şi iod. Se discută comportarea diferitelor tipuri de legături la perfluorurarea electrochimică. Articolul are 84 de referinţe bibliografice.

HOLLITZER, E. şi SARTORI, P., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 31—38.

E.B.

Electroliza cu membrană a clorurilor alcaline reduce poluarea mediului ambiant şi consumul de energie. Articolul prezintă o scurtă trecere în revistă a dezvoltării electrolizei cu membrană la ICI. În noua celulă cu membrană se utilizează o membrană cation-selectivă drept perete despărţitor între anolitul şi catolitul fiecărei celule. Soluţia salină se alimentează în spaţiul anodic, iar în spaţiul catodic se introduce o soluţie diluată de hidroxid de sodiu. Membrana permite trecerea ionilor de sodiu din spaţiul anodic în cel catodic, cu formare de hidroxid de sodiu, reţinînd însă ionii clorură şi hidroxil. La anod se degajă clor, iar la catod, hidrogen. Din considerente tehnico-economice, firma ICI a preferat să-şi concentreze eforturile asupra elaborării unor celule de electroliză monopolare. Tehnologia cu membrană îşi găseşte utilizări atît la instalaţiile noi, cît şi la reutilarea celor vechi. Avantajele electrolizei cu membrană a clorurilor alcaline sînt rezumate astfel: lipsa de poluare a mediului înconjurător, consum energetic cu pînă la 30% mai redus faţă de tehnologiile tradiţionale cu amalgam de sodiu sau cu diafragmă, puritatea mare a produselor, sensibilitate mai redusă la modificări de sarcină, întreţinere lesnicioasă, capacitate de producţie mare raportată la unitatea de suprafaţă ocupată.

DIBBLE, G. şi ARGUST, J. P., Chem. Ind., **109**, (XXXVIII), nr. 2, febr. 1985, p. 89—91.

A.W.

Rolul reacţiilor secundare în procesul de oxidare a amoniacului pînă la monoxid de azot. Pe baza datelor din literatură şi experimentale se analizează posibilităţile de desfăşurare ale reacţiilor fundamentale şi secundare care au loc în timpul procesului de oxidare catalitică a amoniacului. Se descrie influenţa factorilor tehnologici asupra oxidării amoniacului şi se arată care dintre reacţiile ce au loc trebuie incluse în modelul matematic al procesului industrial. A fost dedusă curba cinetică a procesului de oxidare a NH_3 la temperatura de 900 °C.

KARAVAEV, M. M., şi IAŞAN, R. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **29**, nr. 1, ian. 1986, p. 71—73.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Cercetarea posibilităţilor de reducere a degajărilor de oxizi de azot în procesul de obţinere a acidului fosforic de extracţie prin procedeul azotic. În procedeul de prelucrare a fosfaţilor naturali cu acid azotic, principala cauză a pierderilor de azot, datorită degajărilor de oxizi de azot în fază gazoasă, o constituie reacţiile secundare între acidul azotic şi impurităţile cu rolul de reducător din materia primă, precum şi NO_2 dizolvat în HNO_3 tehnic. În vederea diminuării acţiunii impurităţilor reducătoare, în special a ionului Fe^{2+}, s-a practicat introducerea în şarjă a unor adaosuri oxidante (carbamidă). S-a stabilit că la un consum de carbamidă de circa 4 kg pentru 1 t apatită şi de 9—15 kg pentru 1 t fosforite, pierderile de azot sub formă de oxizi volatili se reduc de peste zece ori.

LOBOVA, M. V., EPIFANOV, V. S., GRINEVICI, A. V. ş.a., J. Pricl. Him., **59**, nr. 1, ian. 1986, p. 3—8.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Biogaz de la fracţiunea organică provenită de la reziduuri solide urbane şi nămoluri primare. Studiu preliminar. Deşi biometanarea fracţiunilor organice provenite de la reziduuri solide urbane a format obiectul multor studii, fie la nivel de laborator, fie la nivel de staţie-pilot, lipsesc informaţii suficiente cu privire la proces şi instalaţii respective. În lucrare a fost studiată biodegradarea anaerobă a fracţiunii organice provenită de la reziduuri solide urbane amestecată în diferite raporturi cu nămolurile provenite de la sedimenatarea primară a apelor reziduale urbane. S-a lucrat cu un reactor avînd volumul util de circa 3 m^3, în vederea obţinerii de informaţii folositoare pentru proiectarea unei instalaţii pe scară reală. Comportarea reactorului la producerea biogazului a fost urmărită folosind două sisteme diferite de agitare (melc şi ancoră cu braţe). A fost observată o corelaţie liniară între producţia specifică de biogaz şi procentele de fracţiune organică din reziduurile solide urbane din alimentare. Sînt trase concluzii cu privire la condiţiile optime de obţinere a biogazului.

CECCHI, F. şi TRAVERSO, P. G., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 11, noiem. 1985, p. 609—616.

E.B.

Biotehnologiile în industria farmaceutică. Biotehnologiile reprezintă unul din domeniile de dezvoltare tehnologică cele mai relevante şi cele mai dinamice

din anii recenţi, încadrîndu-se în marea revoluţie tehnologică din ultima parte a acestui secol. Articolul se ocupă cu aspecte privind biotehnologiile tradiţionale şi avansate, interdisciplinaritatea biotehnologiilor avansate, accentuîndu-se referirile speciale la aplicările biotehnologiilor în industria farmaceutică.

SENSI, P., Chim. Ind. (Milano), 68, nr. 1—2, ian. — febr. 1986, p. 56—61.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Tratarea gazelor de la instalaţiile Claus. În instalaţiile de tip Claus, gradul de recuperare a sulfului nu este satisfăcător pentru ca gazele să poată fi purjate în atmosferă. De aceea au fost puse la punct tehnologii şi instalaţii de tratare a gazelor încît recuperarea sulfului să atingă 99,9%. În aceste instalaţii, compuşii cu sulf sînt transformaţi prin oxidare în SO_2 sau prin reducere, în H_2S, ce sînt îndepărtaţi din gaze. Pentru reţinerea de H_2S se utilizează în mod curent soluţii 25% de metildietanolamină (MDEA) care însă nu satisfac atingerea limitei de 10 p.p.m. H_2S. În noul proces SULFTEN se utilizează o soluţie concentrată de MDEA (50%). Alegerea condiţiilor optime de lucru se face prin simulare. Concentraţia H_2S în gazele evacuate scade la 3 p.p.m.

TRAGITT, G. M., ARMSTRONG, T. R., Hydroc. Process. 65, nr. 2, febr. 1986, p. 27—29.

T.S.

Obţinerea olefinelor pentru plastifianţi prin dimerizarea butenei. La obţinerea plastifianţilor pentru PVC se accentuează tendinţa favorabilă oxoalcoolilor C_9—C_{13}, care dau cu anhidrida ftalică produse mai puţin volatile şi rezistenţă termică mai bună. Oxoalcoolii se obţin din alchene care cu CO şi H_2 formează aldehide ce sînt apoi reduse la alcooli. Practic, alchena alimentată în procesul oxo determină natura plastifiantului produs. Pentru obţinerea alchenelor se practică mai multe direcţii: oligomerizarea etenei în prezenţa catalizatorilor de tip Ziegler, dehidrogenarea *n*-alcanilor corespunzători, condensarea catalitică a propenei cu butene sau oligomerizarea butenei. Procesul OCTOL, recent pus la punct, porneşte de la fracţia de 2-butenă, care este dimerizată catalitic pentru a da octenă sau ca subprodus dodecenă, de asemenea folosită în industria plastifianţilor. Pe această cale se obţin olefine cu grad selectiv de ramificare superior oligomerizării etilenei, dar inferior celorlalte procedee.

FRIEDLANDER, R. H., WARD, D. J., Hydroc. Process., 65, nr. 2, febr. 1986, p. 31—33.

T.S.

COROZIUNE

Inhibarea coroziunii fierului în soluţie de acid azotic. S-a studiat utilizarea unor derivaţi de fenoxiacetamidă ca inhibitori ai coroziunii fierului în acid azotic 3 n, prin metode termometrice şi de pierdere în greutate. Cele două metode au dat rezultate concordante. Aditivii au cauzat o descreştere a temperaturii maxime de reacţie şi o reducere corespunzătoare a numărului de reacţie (RN). Rezultatele arată că aditivii reduc viteza de coroziune prin adsorbţia lor prin intermediul grupei carbonil. în timp ce nucleul aromatic se aşază pe suprafaţa metalului supus coroziunii, paralel cu aceasta. Caracterul inhibitor al compuşilor depinde de concentraţia inhibitorului, precum şi de compoziţia sa chimică.

AHMED, A. I., FOUDA, A. El-A. El-S, şi El-ASKLANY, A. El-M. El-H., Acta Chim. Hung., 120, nr. 1, sept. 1985, p. 57—62.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Fotodegradarea de către lumina solară a poluanţilor haloaromatici catalizată de materiale semiconductoare sub formă de particule. Contaminarea de către chimicale conţinînd atomi de halogeni prezintă o problemă serioasă pentru mediul înconjurător datorită toxicităţii şi utilizării pe scară largă a acestor contaminanţi ca pesticide şi insecticide. Dintre diferiţii şi importanţii compuşi organici cloruraţi, un loc special îl ocupă compuşii cloraromatici, cum sînt benzenii şi bifenilii cloruraţi, pentaclorfenolul şi alţi fenoli cloruraţi, pesticide clorurate, ca DDT-ul, compusul extrem de toxic 2,3,7,8-tetraclordibenzo-*p*-dioxina şi derivaţi ai acesteia, inclusiv clordibenzofuranii. Instalaţiile de tratare a apelor reziduale urbane ca şi instalaţiile de incinerare urbane sînt o sursă permanentă de asemenea contaminanţi pentru mediul înconjurător. Pentru poluanţi, care în general sînt bioacumulativi şi persistă în mediu, degradarea este posibilă prin procese chimice, fotochimice şi microbiologice. Dintre procese, fotodegradarea are un rol cheie pentru degradarea diferitelor derivaţi antropogenici şi haloaromatici prin expunere la lumină, producînd declorurare, substituţia atomilor de clor prin grupe hidroxil, recombinarea radicalilor şi formarea de heterociclii. De multe ori, însă, procesul de degradare fotochimică poate duce la compuşi dăunători, chiar mai toxici decît cei iniţiali. Dintre metodele eficiente pentru degradarea poluanţilor haloaromatici, fotodegradarea catalizată de materiale semiconductoare în particule prezintă un deosebit interes. În acest scop, autorii au studiat comportarea a 11 contaminanţi cloroaromatici la fotodegradare în prezenţa de catalizatori (TiO_2, ZnO, CdS, WO_3, SiO_2), sub formă de dispersii de semiconductori. Se explică mecanismul electronic în semiconductori în timpul fotolizei şi comportarea diferitilor compuşi cloroaromatici. Se conclude că prezenţa catalizatorului şi a luminii este esenţială pentru o degradare rapidă şi că oxigenul şi apa sînt ingredientele cruciale pentru progresarea reacţiei.

PELIZZETTI, E., BARBERI, M., PRAMAURO, E., SERPONE, N. BORGARELLO, E., JAMIESON, M. A. şi HIDAKA, H., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 11, noiem. 1985, p. 623—625.

E.B.

Descompunerea catalitică a suboxidului de azot. În industria chimică, precum şi în exploatarea instalaţiilor energetice care folosesc drept agent purtător de căldură compuşi pe bază de N_2O_4 apare necesitatea purificării de N_2O a gazelor reziduale. În acest scop s-a experimentat descompunerea N_2O pe catalizatori metalici şi oxidici, depuşi pe un suport de γ-Al_2O_3. Rezultatele experimentale au arătat că activitatea maximă în procesul de descompunere a N_2O o au catalizatorii metalici, a căror eficienţă, la temperatura de 700 K, se dispune în următoarea serie: Rh > Ir > Co > Ni. Dintre catalizatorii oxidici, cel mai eficient este catalizatorul pe bază de NiO, depus pe γ-Al_2O_3.

KEFER, R. G., PUZANOV, I. S. şi PIMKIN, V. G., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him i Him. Tehnol., 29, nr. 1, ian. 1986, p. 74—76.

G.G.

Îndepărtarea reziduurilor într-o instalaţie demonstrativă de bioetanol. Producerea fermentativă de etanol dă naştere la cantităţi considerabile de reziduuri cu o mare încărcare de materii organice, a căror recuperare avantajoasă şi îndepărtare neutră sub aspectul mediului înconjurător constituie o condiţie preliminară a producţiei la scară industrială avantajoasă ca preţ. Soluţia conceptului de îndepărtare a reziduurilor este prezentată pe baza exemplului celei mai mari instalaţii de bioetanol din R.F.G. În vederea trecerii în revistă a posibilităţilor producerii la scară mare a bioalcoolului şi a testării unor tehnologii noi de obţinere şi conversie de materii prime şi de recuperare de reziduuri, precum şi în scopul optimizării acestora sub aspect tehnic şi economic, s-a construit o instalaţie demonstrativă pentru producerea a 13 mil. l etanol/an. Instalaţia, pornită în octombrie 1985, prelucrează în etanol cartofi, sfeclă de zahăr sau ştiuleţi de porumb, potrivit asolamentului. Conceptul prevede trei etape: separarea suspensiilor solide bogate în proteine, urmată de prelucrarea lor în furaje depozitabile; biometanarea scurgerilor sărace în materii solide în scopul eliminării substanţelor organice dizolvate şi al generării de energie prin utilizarea biogazului rezultat simultan; epurarea suplimentară aerobă a apelor reziduale, pentru distrugerea resturilor de materii organice şi în vederea eliminării compuşilor de azot şi fosfor.

WEILAND, P. şi WULFERT, K., Chem. Ind., 109, (XXXVIII), nr. 2, febr. 1986, p. 97—99.

A.W.

Analiza şi identificarea instalaţiilor de epurare a apelor reziduale. Prin exemplul unei instalaţii comunale de epurare a apelor se arată posibilităţile oferite de înregistrarea continuă a datelor analitice cu privire la analiza sistemică şi la identificarea procesului instalaţiilor de epurare a apelor reziduale. Cu ajutorul modelelor pentru elementele principale ale unei asemenea instalaţii se simulează, respectiv se precalculează influenţa oscilaţiilor sarcinii de poluare sau a altor parametri perturbaţi. Aceste simulări uşurează analiza sistemică şi fac posibilă o sinteză selectivă a dispozitivelor de reglare.

GÜLICH, H., KÖHNE, M. şi SEIBERT, G., Chem. Ind., 109, (XXXVIII), nr. 2, febr. 1986 p. 94—96.

A.W.

Oxidarea termică a apelor reziduale tehnologice încărcate cu sare şi materii organice. În articol se descrie o instalaţie capabilă să prelucreze în mod curent debite de ape reziduale tehnologice de 3,1 m^3/h cu un conţinut de sare de 4—6% în greutate, În afară de aceasta există posibilitatea măririi capacităţii instalaţiei la 6,2 m^3/h, la acelaşi conţinut de sare, fără a creşte cantitatea necesară de ulei purtător, doar prin transformări de aparatură. Epurarea apelor reziduale tehnologice este o problemă complexă, care trebuie tratată separat pentru diferitele tipuri de ape. Alegerea procedeului optim de epurare respectiv depinde de numeroşi factori. Aceştia includ, de exemplu, tipul, cantitatea şi compoziţia materiilor organice şi anorganice conţinute în apa reziduală tehnologică. Apar dificultăţi cînd conţinutul, tipul şi cantitatea de materii nu variază între limite înguste, aşa cum se poate întîmpla la operaţiile discontinue. Dacă apele reziduale conţin substanţe toxice, greu degradabile biologic. în multe cazuri se recomandă intercalarea unei etape de oxidare termică. În articol se discută oxidarea umedă (în variantele la presiune joasă şi presiune ridicată), în cursul căreia are loc oxidarea substanţelor organice din apă în fază lichidă, cu oxigen sau aer, şi arderea substanţelor organice, dîndu-se o schemă a unei instalaţii de ardere. Un capitol separat tratează problemele ridicate de conţinutul de săruri al apelor reziduale. După opinia autorilor, diferitele procedee de epurare pot fi comparate numai în cazul cînd se referă la aceleaşi ape.

JAEGER, H.-P. şi WÜEST, H., Chem. Ind., 109, (XXXVIII), nr. 2, febr. 1986, p. 99—103.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Evaluarea sistemelor pentru relieful securităţii în cazul vaporilor. Dimensionarea unor sisteme pentru relieful securităţii în cazul presiunii reprezintă unul din cele mai importante domenii pentru proiectarea echipamentului pentru instalaţii chimice, întrucît include consideraţii cu privire la securitatea personalului şi la posibila prevenire a poluării mediului înconjurător, ca şi cu privire la protecţia echipamentului, produselor şi continuitatea operaţiilor obişnuite în instalaţii. În articol sînt discutate unele probleme care pot apare la dimensionarea sistemelor de securitate pentru vapori în cazul cînd sînt aplicate metode excesiv de conservative. Asemenea metode pot conduce la sisteme supradimensionate în mod inutil sau la linii de relief neadecvate, ceea ce cauzează o proastă funcţionare a valvelor de siguranţă şi împiedică o eliberare bruscă a suprapresiunii. A fost propusă a procedură computaţională generală pentru analiza comportamentului global al unui sistem de securitate. Sînt discutate cele mai importante aspecte ale programului pentru computer.

TRONCONI, E. şi FACCHI, E., Ing. Chim. Ital., 22, nr. 1—2, ian.—febr. 1986, (Supl. la Chim. Ind., nr. 1—2, 1986), p. 8—13.

E.B.

DIVERSE

Cercetarea proprietăţilor unor noi detergenţi polifuncţionali. Au fost cercetate proprietăţile compuşilor complecşi ai iodului (capacitatea bactericidă, calităţile de detergent şi de agent de complexare) cu sărurile alcaline ale copolimerilor acidului maleic şi a alcoolului oleic oxietilat. Compuşii din categoria de mai sus prezintă proprietăţi bactericide pronunţate, asociate cu bune caracteristici de detergent. În acelaşi timp, preparatele obţinute complexează ionii de calciu, la valori de *p*H cuprinse între 4 şi 8.

WLASINK, D., DZIALA, G. şi KLOPOTEK, A., Przem. Chem., 64, nr. 11, noiem. 1985, p. 543—544.

G.G.

Selectivitatea schimbătorilor anionici în mediu apă — DMF. Importanţa proceselor de schimb ionic în tehnicile noi de separare este datorată selectivităţii schimbătorilor de ioni. S-a studiat comportarea la schimb a anionilor monovalenţi simpli ClO_4^-, I^+, NO_3^- şi Cl^- ca o funcţie de compoziţia solventului apă-DMF. Toate experienţele au fost efectuate la 303±0,1 K, pe un schimbător anionic Dowex 1-X_4 pentru următoarele compoziţii ale solventului apă-DMF: 0, 20, 40, 70 şi 80% (în greutate). Rezultatele au fost discutate în lumina modelelor propuse de Diamond şi Reichenberg. În toate cazurile,coeficienţii de selectivitate variază semnificativ cu compoziţia de fază a răşinii atît în mediu apos cît şi în solvent mixt apă-DMF.

KATALE, S. P. şi NARKE, C. S., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 6, iun. 1985. p. 447—449.

T.S,

Dezvoltări actuale în domeniul curăţirii şi dezinfectării în industria de alimente. Prin murdărie se înţelege atît resturi de alimente (care aderă pe pereţii aparaturilor sau recipientelor cît şi în armaturi), diferite depuneri (sub formă de cristale de minerale, mai ales de săruri de calciu, aderente prin punţi directe de suprafeţe de solide, sau sub formă de proteine modificate ca structură, care aderă de suprafeţe datorită proprietăţilor lor hidrofile sau hidrofobe), cît şi microorganisme (care cresc pe suprafeţe de solide). Îndepărtarea unor asemenea componente reprezintă curăţirea. În condiţii normale, microorganismele şi sporii nu pot fi îndepărtaţi în mod corespunzător numai prin curăţire, astfel încît trebuie efectuată şi o dezinfectare. Alegerea procedeului de curăţire şi dezinfectare depinde în esenţă de construcţia şi materialele instalaţiei. În articol sînt discutate dezvoltările actuale în acest domeniu şi sînt discutaţi factorii care influenţează formarea de depuneri şi cei mai adecvaţi agenţi de curăţire şi de dezinfectare. Este prezentată o metodă care se referă la determinarea influenţei, de multe ori neaşteptate, a reziduurilor bacteriale asupra stabilităţii la depozitare a alimentelor. Sînt formulate recomandări pentru curăţire şi dezinfectare în biotehnologie. Articolul are 76 de referinţe bibliografice.

LONCIN, M., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 2, febr. 1986, p. 108—114.

E.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Leipziger Messe

Deutsche Demokratische Republik

31.8.—6.9. 1986

Centrul comercial mondial Leipzig vă oferă
într-un singur loc și în numai șapte zile:

- Tratative în domenii reprezentative ale industriei R.D.G.
- Încheierea de afaceri și contacte cu parteneri comerciali din întreaga lume
- Informații și tehnologii de înaltă productivitate în ramura industrială care vă interesează

Tema Tîrgului de la Leipzig, ediția de toamnă 1986:
« Utilaje de înaltă productivitate care asigură economisirea materialelor și a timpului de lucru și tehnologii ale construcției de mașini »

Pentru comerț internațional și progres tehnic !
Invitații pentru Tîrg și informații puteți obține la O.N.T. « Carpați » sau la Reprezentanța comercială a Ambasadei R.D.G. în R. S. România, str. Dumbrava Roșie nr. 4, București. O.N.T. « Carpați » organizează călătorii pentru grupe de experți cu participare gratuită la conferințele de specialitate și la vizitarea Tîrgului cu ghizi specializați.

PUBLICOM

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par
ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviței, Roumanie

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
UCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
- hydrating day cream
- nourishing night cream
- emollient eye cream
- massage cream

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 212184
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica
Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60, 40 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r
Bucharest, Romania

GEROVITAL®
formula 2

It is a new conception of the already known Gerovital cosmetic line, ensuring the cellular and tissular regeneration of the complexion, as well as the prevention of the ageing skin.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pellamar®
Dr. Ionescu-Galaţeanu

formula 2
Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

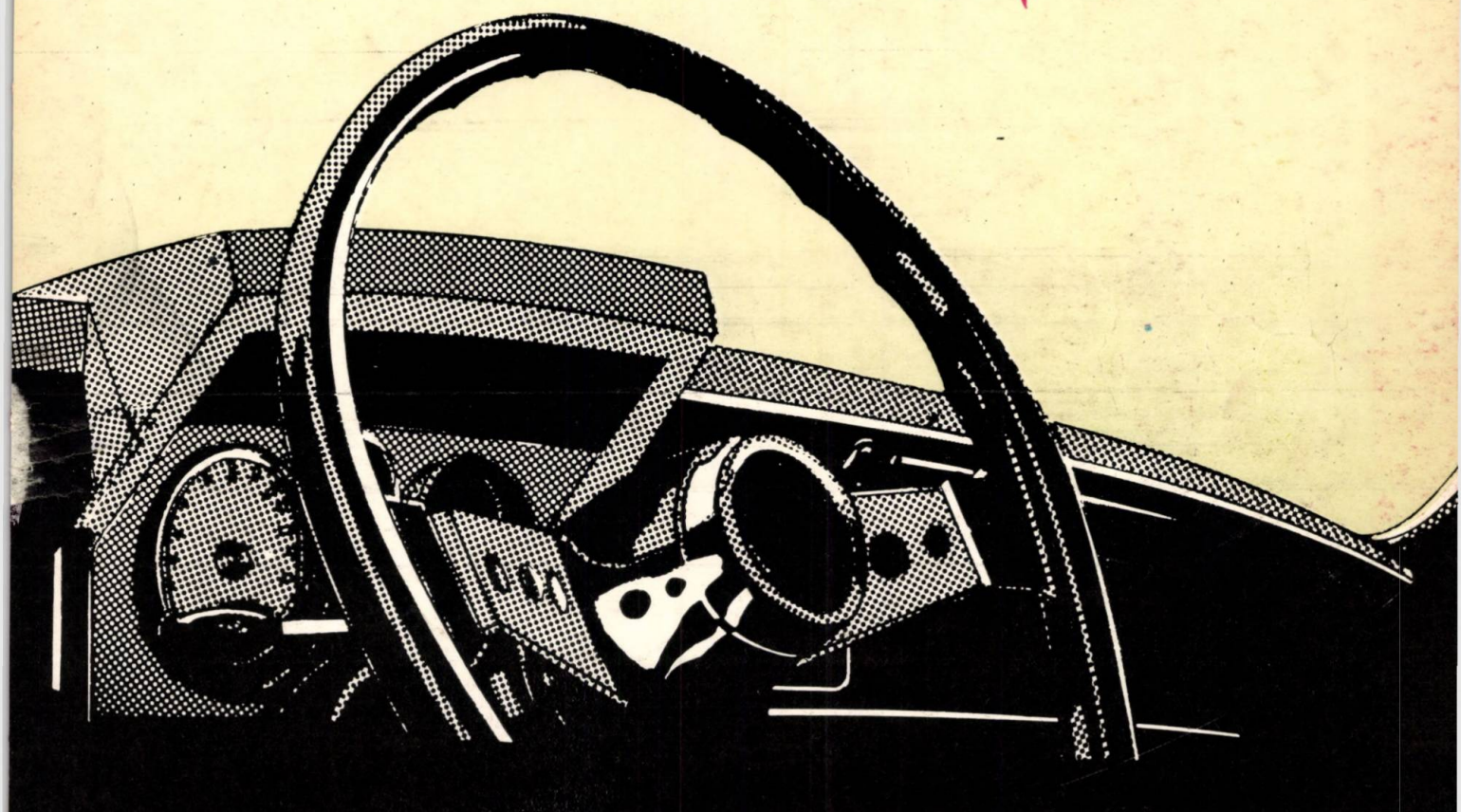
Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenţei Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure, lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

BUCHAREST—ROMANIA • Bd. Magheru 1—3
Tel. 15.25.20; 16.38.40 Telex: 11519 a Petex r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

66 E 1446
Vegyészet

revista de chimie

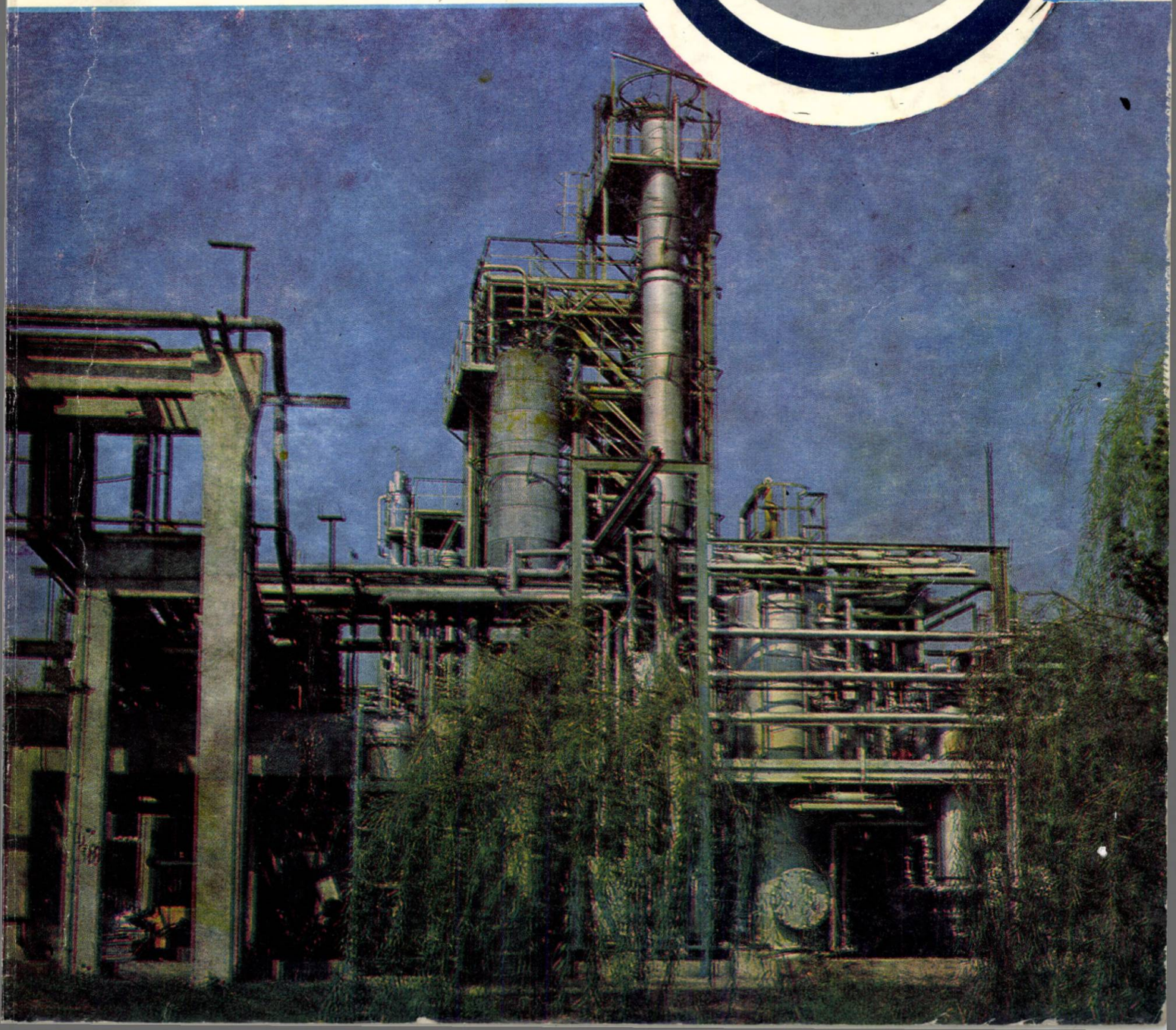
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

1987 DEC 1 9

august 1986
vol. 37 pag. 653—748
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (8) 653—748 (1986)

1987 -02- 1 1.
REFERVA

8



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

august 1986
vol. 37, pag. 653—748
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (8) 653—748 (1986)

8

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

M. FLORESCU
Biotehnologia — domeniu prioritar al noii revoluţii ştiinţifice şi tehnice 657

C. A. COCIAŞU şi M. COROBEA
Gazeificarea biomasei 664

C. BECUŞ, D. ŞANDRU şi S. ŞERBAN
Sinteza acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil 670

E. GHERGHEAŢĂ, M. ARSENE, C. SĂNDULESCU, S. NICULESCU şi R. GIURCĂ
Obţinerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană. III. Purificarea extractelor de catalază 674

C. ANDREI
Mecanismul fotostabilizării poliolefinelor cu amine împiedicate steric 677

E. CATANĂ, I. MATEESCU, L. STĂNESCU, T. BOTA şi C. SFINŢESCU
Recuperarea fenolilor din resurse cocsochimice 682

A. BÂRHALĂ, D. DURA, C. TELEA, S. CĂLIN şi I. CONTINEANU
Studiul reacţiei CO_2+H_2 în fază omogenă, la temperaturi înalte 686

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, I. JITARU, M. MERCHEŞ şi G. NEDELCU
Pirofosfat acid de sodiu. III 692

A. WOINAROSCHY
Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. I. Elaborarea modelului şi a algoritmului de calcul 697

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI şi G. SĂLCUDEAN
Aparat pentru măsurarea imaginilor electrono-microscopice (AMIEM-3) 706

I. ANGHELACHE, G. D. POPA şi V. BRÂNZOI
Eficienţa unor aditivi anticorosivi şi detergenţi pentru carburanţi auto de tipul benzine—metanol 710

C. CÂRLOGANU
Nori de vapori combustibili 719

SCURTE COMUNICĂRI

L. VLĂDESCU şi S. TONEANU
Concentrarea şi separarea sodiului şi potasiului cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni 724

M. FĂGĂRĂŞAN şi E. FĂGĂRĂŞAN
Determinarea hidroximetaboliţilor amitriptilinei prin spectrometrie de masă 725

Biotehnologie 734 • Brevete 696, 705, 733, 736 • Cronică 656, 663, 726 • • Documentare 738 • Noutăţi pe meridiane 727 • Recenzii 723, 737

Coperta: Combinatul Chimic — Giurgiu

CONTENTS

M. FLORESCU

Biotechnology — Prioritary Field of the New Scientific and Technical Revolution 657

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Biomass Gasification 664

C. BECUŞ, D. ŞANDRU, S. ŞERBAN

Sinthesis of 3-Chlorine-2-Hydroxypropyl Acrylate 670

E. GHERGHEAŢĂ, M. ARSENE, C. SĂNDULESCU, S. NICULESCU, R. GIURCĂ

Manufacturing of Some Microbial Preparations with Catalasic Activity. III. Purification of Catalase Extracts 674

C. ANDREI

Mechanism of Polyolefine Photostabilization with Sterically Hindered Amines 677

E. CATANĂ, I. MATEESCU, L. STĂNESCU, T. BOTA, C. SFINŢESCU

Recovery of Phenols from Coke-Chemical Resources 682

A. BÂRHALĂ, D. DURA, C. TELEA, S. CĂLIN, I. CONTINEANU

Study of the CO_2+H_2 Reaction in a Homogeneous Phase at High Temperatures 686

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, I. JITARU, M. MERCHEŞ, G. NEDELCU

Acid Sodium Pyrophosphate. III 692

A. WOINAROSCHI

A New Model for the Dynamic Simulation of the Rectification Processes. I. Development of the Calculation Model and Algorithm 697

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, G. SĂLCUDEAN

Device for Measuring the Electrone-Microscopic Images (AMIEM-3) 706

I. ANGHELACHE, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Efficiency of Non-Corroding Additives and of Detergents for Motor Fuels of the Gasoline-Methanol Type 710

C. CÂRLOGANU,

Clouds of Fuel Vapours 719

BRIEF REPORTS

L. VLĂDESCU, S. TONEANU

Concentration and Separation of Natrium and Potassium with Ion Exchanger Resins 724

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Testing of the Hydroxy-Metabolites of Amitriptyline by Mass Spectrometry 725

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Биотехнология — приоритетная область новой научно-технической революции 657

К. А. КОЧИАШУ, М. КОРОБЯ

Газификация биомассы 664

К. БЕКУШЬ, Д. ШАНДРУ, С. ШЕРБАН

Синтез 3-хлор-2-гидроксипропилакрилата 670

Е. ГЕРГЯЦЭ, М. АРСЕНЕ, К. СЭНДУЛЕСКУ, С. НИКУЛЕСКУ, Р. ДЖУРКЭ

Получение препаратов с каталазной активностью микробного происхождения. III. Очистка каталазных экстрактов 674

К. АНДРЕЙ

Механизм фотостабилизации полиолефинов пространственно-затрудненными аминами 677

Е. КАТАНЭ, И. МАТЕЕСКУ, Л. СТЭНЕСКУ, Т. БОТА К. СФИНЦЕСКУ

Рекуперация фенолов из коксохимических ресурсов 682

А. БЭРХАЛЭ, Д. ДУРА, К. ТЕЛЯ, С. КЭЛИН, И. КОНТИНЯНУ

Изучение реакции CO_2+H_2 в гомогенной фазе при высоких температурах 686

Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА, И. ЖИТАРУ, М. МЕРКЕШЬ, Г. НЕДЕЛКУ

Кислый пирофосфат натрия. III 692

А. ВОЙНАРОВСКИ

Новая модель динамического симулирования процессов ректификации. I. Разработка модели и алгоритма расчета 697

С. СЫРБУ, К. БОКЭНЕЧ, Г. СЭЛЬКУДЯН

Аппарат для измерения электронно-микроскопических изображений (AMIEM-3) 706

И. АНГЕЛАКЕ, Г. Д. ПОПА, В. БРЫНЗОЙ

Эффективность некоторых антикоррозионных и детергентных добавок для авто-горючих типа бензины-метанол 710

К. КЫРЛОГАНУ

Облака горючих паров 719

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ВЛЭДЕСКУ, С. ТОНЯНУ

Концентрирование и разделение натрия и калия с помощью ионообменных смол 724

М. ФЭГЭРЭШАН, Е. ФЭГЭРЭШАН

Определение гидрокси-метаболитов амитриптилина с помощью масспектрометрии 725

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România
Cover: Chemical Plant–Giurgiu.

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România
Обложка: Нефтехимический комбинат—Джурджу

INHALT

M. FLORESCU

Biotechnologie—ein erstrangiges Gebiet der neuen technisch-wissenschaftlichen Revolution 657

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Gaseifizierung der Biomasse 664

C. BECUŞ, D. SANDRU, S. ŞERBAN

Synthese des 3-Chlor-2-hydroxypropylakrylats 670

E. GHEORGHEAŢĂ, N. ARSENE, C. SĂNDULESCU, S. NICULESCU, R. GIURCĂ

Herstellung einiger Präparate mikrobieller Herkunft mit katalasischer Wirkung. III. Reinigung der Katalaseextrakte 674

C. ANDREI

Der Mechanismus der Photostabilisierung der Polyolefine mit sterisch behinderten Aminen 677

E. CATANĂ, I. MATEESCU, L. STĂNESCU, T. BOTA, C. SFINŢESCU

Rückgewinnung der Phenole aus kokschemischen Quellen 682

A. BÂRHALĂ, D. DURA, C. TELEA, S. CĂLIN, I. CONTINEANU

Untersuchung der Reaktion CO_2+H_2 in homogener Phase bei hohen Temperaturen 686

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, I. JITARU, M. MERCHEŞ, G. NEDELCU

Natriumsäurepyrophosphat. III 692

A WOINAROSCHY

Ein neues Modell für die dynamische Simulation der Rektifizierungsprozesse. I. Ausarbeitung des Rechnungsmodells und -Algorithmus 697

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, G. SĂLCUDEAN

Apparat zur Messung der elektronenmikroskopischen Bilder (AMIEM-3) 706

I. ANGHELACHE, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Wirksamkeit einiger antikorrosiver Zusätze und Waschmittel für die Fahrzeugbrennstoffe vom Benzin-Methanol — Typ 710

C. CÂRLOGANU

Wolken aus Brennstoffdämpfen 719

KURZBERICHTE

L. VLĂDESCU, S. TONEANU

Aufarbeitung und Trennung des Natriums und des Kaliums mit Hilfe von Ionenaustauschharzen 724

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Bestimmung der Hydroxy-Stoffwechselprodukte des Amitriptilins durch Massenspektrometrie 725

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
Titelbild: : Das Chemische Kombinat—Giurgiu

SOMMAIRE

M. FLORESCU

Biotechnologie — domaine prioritaire de la nouvelle révolution scientifique et technique 657

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Gazéification de la biomasse 664

C. BECUŞ, D. ŞANDRU, S. ŞERBAN

Synthèse de l'acrylate de 3-chlor-2-hydroxypropyle 670

E. GHERGHEAŢĂ, M. ARSENE, C. SĂNDULESCU, S. NICULESCU, R. GIURCĂ

Obtention de quelques préparés à activité catalasyque d'origine microbienne. III. Purification des extraits de catalase 674

C. ANDREI

Mécanisme de la photostabilisation des polioléfines à amines empêchés stériquement 677

E. CATANĂ I. MATEESCU, L. STĂNESCU, T. BOTA, C. SFINŢESCU

Récuperation des phénols des ressources cokechimiques 682

A. BÂRHALĂ, D. DURA, C. TELEA, S. CĂLIN, I. CONTINEANU

Etude de la réaction CO_2+H_2 en phase homogène, à hautes températures 686

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, I. JITARU, M. MERCHEŞ, G. NEDELCU

Pyrophosphate acide de sodium. III 692

A. WOINAROSCHY

Un nouveau modèle pour la simulation dynamique des processus de rectification. I. Elaboration du modèle et de l'algorithme de calcul 697

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, G. SĂLCUDEAN

Appareil pour le mesurage des images électrono-microscopiques (AMIEM-3) 706

I.ANGHELACHE, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Efficience de quelques additifs anticorrosifs et détergents pour carburants auto de type essences-méthanol 710

C. CÂRLOGANU

Nuages de vapeurs combustibles 719

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. VLĂDESCU, S. TONEANU

Concentration et séparation du sodium et du potassium à l'aide des résines échangeuses d'ions 724

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Détermination des hydroxy-métabolites de l'amitryptiline par spectrométrie de masse 725

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat Chimique—Giurgiu

cronică

Chimia analitică și controlul de calitate

În zilele de 15 și 16 mai 1985 a avut loc la Oradea cea de-a VI-a consfătuire pe țară „Chimia analitică și controlul de calitate". Consfătuirea a fost organizată de Comisia de Chimie Analitică din cadrul Consiliului National al Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu Consiliul Județean al Sindicatelor Bihor cu sprijinul Comitetului Municipal de Partid și al Întreprinderii Chimice „Sinteza" din Oradea.

Lucrările consfătuirii au fost deschise de tov. ing. Màté Iosif, director la Întreprinderea Chimică „Sinteza" Oradea, care a transmis un călduros salut participanților și a prezentat realizările întreprinderii scoțînd în evidență dezvoltarea fără precedent a acesteia în perioada 1965—1985. De asemenea, s-a referit la aportul deosebit al cercetării științifice românești, arătînd că producția întreprinderii are la bază tehnologii elaborate în țara, precum și la perspectivele de dezvoltare și modernizare a întreprinderii în cincinalul 1986—1990. În continuare a luat cuvîntul tov. inginer Ciursaș Ioan, secretar al Comitetului Municipal de Partid, Oradea care a remarcat că această consfătuire se înscrie pe linia preocupărilor actuale ale partidului și statului nostru de promovare a rezultatelor marcante ale științei și tehnicii contemporane și a urat succes deplin lucrărilor consfătuirii.

Lucrările consfătuirii au fost grupate în două secții:

1. Metode electrometrice și spectrometrice de analiză;
2. Metode de separare și diverse alte metode de analiză.

În cadrul metodelor electrometrice s-au prezentat lucrări în care determinările s-au bazat pe folosirea potențiometriei, a electrozilor selectivi, amperometriei și polarografiei.

Problemele care au fost cercetate cu ajutorul potențiometriei s-au referit atît la folosirea electrozilor sensibili, cît și la sistemele ionice din soluțiile analizate. În cazul electrozilor s-au cercetat caracteristicile funcționale și aplicațiile electrodului de argint amalgamat. O altă lucrare s-a ocupat de comportarea electrozilor metalici ca elemente sensibile pentru determinări potențiometrice în soluții neapoase. Avantajul acestor sisteme constă în existența salturilor de potențial adesea mai mari, față de cele care le corespund în sistemele apoase.

Ca tipuri de soluții cercetate se menționează problema clasică a determinării ionilor de hidrogen prin titrare cu hidroxid de sodiu și dozarea potențiometrică a compușilor activi din produse farmaceutice pe bază de tomanol. Tot în cadrul metodelor potențiometrice se include și *p*H-metria. În acest sens o comunicare a fost consacrată studierii soluțiilor tampon neapoase pentru calibrarea electrozilor la temperaturi joase. În probleme de instrumentație s-a prezentat un aparat cu ajutorul căruia se pot determina indicii *p*H, P_{CO_2} și P_{O_2}.

Față de consfătuirea de anul trecut, în acest an problema electrozilor ioni selectivi a avut o extindere mai mică. Ca și în cazul potențiometriei, preocupările s-au axat fie pe aspectele constructive ale electrozilor, fie pe folosirea lor în caracterizarea unor sisteme definite. În prima categorie intră studiul referitor la corelarea structurii cristaline și morfologiei suprafețelor membranelor cu proprietățile lor funcționale. În cea de-a doua categorie se includ determinările de carbohidrazidă, tiocarbohidrazidă și plumb. Într-un cadru diferit s-a discutat problema senzorilor semiconductori pentru gaze. Metode amperometrice au fost comunicate pentru cazul clasic al oxigenului în sisteme uzuale ca apa distilată și berea. Polarografia a fost folosită pentru determinări cunoscute de elemente, ca: staniul, bismutul și plumbul.

În cadrul metodelor spectrometrice o extindere mai mare au avut-o procedeele bazete pe spectrometria de emisie, absorbție atomică și aspecte privind construcția și perfecționarea instrumentației.

În cadrul spectroscopiei de emisie au predominat preocupările pentru determinarea lantanidelor, ytriului și toriului.

Absorbția atomică a fost folosită pentru determinarea cationilor metalici. Această metodă are avantajul selectivității și al sensibilității deosebite, la un grad de precizie adesea satisfăcător.

Aspecte privind instrumentația s-au referit la probleme diverse: realizarea unui spectrometru cu flacără, prevăzut cu microprocesor, caracterizarea unui tip de refractometru și descrierea unui refractometru cu linie de diode operat cu microcalculator.

O serie mare de lucrări au prezentat procedee diverse aplicate la caracterizarea unor sisteme particulare, și anume: motorinele și în general produsele petrolifere, precum și metanolul, unsorile bentonitice, intermediari la sinteza norsteroizilor etc.

Lucrările prezentate în cadrul secției a II-a s-au referit la metode de separare și diverse alte metode de analiză. Printre metodele de separare o extindere mai mare au avut cromatografia pe strat subțire și cromatografia de gaze. În cazul cromatografiei pe strat subțire s-au prezentat metode de separare a unor izomeri ca: orto-, meta- și paratoluidina în prezența anilinei, de asemenea identificarea și separarea cefalosporinelor. Au fost studiate sisteme de eluenți izopartitivi pentru separarea unor coloranți, studii prin care s-au evidențiat aspecte moderne ale cromatografiei pe strat subțire. Un studiu de ansamblu s-a ocupat de stadiul actual al acestei metode și s-au arătat progresele și tendințele de dezvoltare aplicativă în acest domeniu. Cromatografia de gaze a fost folosită cu succes în determinarea scopolaminei cu ajutorul coloanelor capilare. Tot prin această metodă s-a studiat separarea și determinarea unor pesticide și a unor derivați ai acizilor benzoic și fenoxiacetic. Alte lucrari au prezentat determinarea de substanțe volatile din polimeri și a poliolilor și trietanolaminei, în poliesteri și poliesteriuretani.

Prin metode termice de analiză s-a studiat comportarea reologică a polipropilenei și s-au stabilit metode de determinare a compoziției bentonitelor. O bună parte din lucrările acestei secții se referă la caracterizarea unor sisteme particulare sau la stabilirea de metode adaptate pentru analiza unor produse de importanță practică. Astfel în cazul stabilirii compoziției complexului Pd(II)-*p*-nitrozodifenilamină s-au folosit mai multe metode fizice prin care s-au determinat parametri structurali specifici. Metode de determinare a repartiției granulometrice au fost aplicate în vederea caracterizării calității unor pigmenți anorganici. Problema pigmenților spinelici folosiți în industria lacurilor și vopselelor și a grundurilor anticorozive a constituit obiectul a două comunicări. Au existat de asemenea preocupări în vederea găsirii criteriilor pentru clasificarea apelor minerale, în timp ce apa „ultrapură" a fost considerată în contextul dezvoltării industriale actuale.

Pentru studiul fazei gazoase s-au stabilit metode de determinare a componentelor separate și s-au propus sisteme de avertizare a substanțelor toxice.

Au existat preocupări și pentru studiul metalelor rare și prețioase: difracția cu raze X s-a folosit la determinarea oxizilor multipli care conțin niobiu, tantal și titan; a fost studiată dizolvarea aurului în soluții acide de tiouree și extracția toriului și lantanidelor cu acizi dialchilditiofosforici; concentrațiile mari de uraniu au fost determinate prin vanadatometrie, iar pentru determinarea fluorului în uraniu s-a propus o metodă la nivelul microcantităților. Conținutul de molibden, vanadiu, titan și siliciu a fost determinat prin depunere pe suport de silice — alumină, în timp ce pentru determinarea Mo (VI) și W (VI) s-a folosit clorura de tetrafenilfosfoniu.

Un grup de comunicări s-au referit la produsele farmaceutice. În acest domeniu s-a propus introducerea de metode moderne pentru controlul calității. S-au efectuat studii interesante privind corelarea activității biologice cu structura chimică în seria derivaților as- triazinei. Pentru caracterizarea colagenilor s-a aplicat solubilizarea selectivă cu enzime.

Se mai semnalează metode de calcul ale cifrei octanice, concentrarea unor microelemente pe celuloze schimbătoare de ioni, optimizarea procedeelor de adaos și diluție standard, determinarea oxidului de plumb din sticlă cristal și altele. Din cele expuse rezultă marea diversitatea a tematicii abordate în problemele chimiei analitice și controlului de calitate, care au contribuit la perfecționarea și dezvoltarea atît a unor tehnologii de fabricație, cît și la introducerea de noi metode în practica industrială și de laborator.

NELIA MIHĂILĂ

MIHAIL FLORESCU

Biotehnologia — domeniu prioritar al noii revoluții științifice și tehnice

Obiectivul strategic stabilit de Plenara C.C. al P.C.R. din iunie 1986 pentru cincinalul 1986—1990, trecerea României la un stadiu superior, acela de țară cu un nivel mediu de dezvoltare, determină crearea unei noi structuri economico-sociale ce deschide perspectiva ca pînă la sfîrșitul mileniului, România socialistă să aibă o economie prosperă, o cultură înfloritoare, o civilizație în care vor străluci zorile comunismului.

Subliniind importanța fundamentală a planurilor și programelor aprobate pentru dezvoltarea viitoare a țării, în cuvîntarea rostită la Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii și a Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., arăta: „aceste programe și planuri marchează angajarea cu toată hotărîrea a patriei noastre pe calea înfăptuirii noii revoluții tehnico-științifice și a noii revoluții agrare. Avem programe speciale în acest domeniu. Ele au fost larg dezbătute la Congresul științei, învățămîntului și culturii, la Congresul agriculturii. De aceea, este necesar să luăm toate măsurile pentru a asigura înfăptuirea neabătută a obiectivelor revoluției tehnico-științifice și revoluției agrare, pornind permanent de la faptul că socialismul și comunismul nu se pot realiza decît pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii în toate domeniile, ale cunoașterii umane în general. Înseși socialismul și comunismul înseamnă știință la cel mai înalt nivel, în toate domeniile!".

Trăim într-o epocă în care rolul științei în societate a dobîndit valențe noi, mai ales dacă ne gîndim la aplicațiile ei în diferite sectoare ale economiei. „Va trebui să ne angajăm cu toată hotărîrea în noua revoluție tehnico-științifică, pentru a perfecționa și organiza pe o bază nouă întreaga producție industrială. Trebuie să nu uităm nici un moment că angajarea fermă pe calea dezvoltării intensive, a ridicării calității, a înfăptuirii noii revoluții tehnico-științifice, este hotărîtoare pentru înfăptuirea Programului partidului, pentru ridicarea patriei noastre pe noi culmi de progres și civilizație. Orice rămînere în urmă va avea influențe puternice asupra întregului nivel de dezvoltare pentru o lungă perioadă de timp", spunea tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, în cuvîntarea rostită la Congresul al III-lea al Consiliilor Populare.

De-a lungul istoriei, omenirea a cunoscut numeroase revoluții sociale, științifice și tehnice, industriale, care au imprimat o dezvoltare social-economică fără precedent, o schimbare radicală în structura societății. Societatea a cunoscut în secolele XVIII și XIX o revoluție în domeniul astronomiei și mecanicii, urmată, după cum se știe, de o primă revoluție industrială, cu profunde efecte și implicații economice și social-politice.

În zilele noastre este în plină desfășurare o nouă revoluție științifică și tehnică, care determină o nouă revoluție industrială bazată pe microelectronică, automatizare, electronizare și robotizare, pe informatică, cibernetică, inteligență artificială, revoluție care a avut la bază pătrunderea cunoașterii în microstructura materiei, descoperirea particulelor subatomice, a celor care formează radiațiile și cîmpurile terestre și cosmice. În a doua jumătate a secolului XX s-a desfășurat o revoluție tehnico-științifică de mari proporții, caracterizată prin realizări deosebite în microelectronică.

Noua revoluție tehnico-științifică din acest ultim pătrar de mileniu va purta amprenta noilor aplicații ale informaticii și a generalizării tehnologiilor informaționale în întreaga societate, a aplicațiilor spectaculoase din domeniul geneticii, biochimiei, microbiologiei, ca suport științific fundamental al dezvoltării biotehnologiei și bioingineriei ca noi forțe de producție.

Evoluția științelor biologice în ultimele decenii este extrem de semnificativă pentru ilustrarea modului în care acumulări succesive pe linia aprofundării cunoașterii fenomenelor de bază ale vieții au condus la elaborarea de concepte noi, la un mod mai cuprinzător de înțelegere a mecanismelor biologice și, de aici, la definirea unor „străpungeri", a unor deschideri spre implicații și posibilități nebănuite anterior. Noua înfăptuire de ansamblu a biologiei contemporane, rod al unei dezvoltări de un dinamism unic în istoria acestei științe se caracterizează prin abordări concrete ale problematicii economice naționale.

Revoluția în biologia contemporană a fost declanșată în principal, de elaborarea modelului moleculei de ADN în dublă elice, de cuceririle în domeniul biologiei moleculare. A urmat apoi o activitate eficientă de noi căutări pe drumul deschis de Watson și Crick, iar demersurile din ce în ce mai frecvente la metodele chimiei, fizicii și matematicii au determinat un complex de concepte și tehnici noi interdisciplinare. S-au născut și dezvoltat astfel, domenii spectaculoase — biologia moleculară, genetică, cu perspective fiabile, deschise mai ales de aplicațiile atît de promițătoare din domeniul ingineriei genetice.

Ing. MIHAIL FLORESCU, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

Formele de manifestare şi perspectivele dezvoltării biologiei în noua revoluţie ştiinţifică şi tehnică constituie obiect de largă dezbatere în toată lumea, cu atît mai mult cu cît aceste aspecte nu sînt numai „pur teoretice", ci cu implicaţii deosebit de importante în perspectiva imediată a dezvoltării economico-sociale a societăţii.

Dezvoltarea economică din ultimele decenii a confruntat societatea contemporană cu o complexitate de probleme generate în esenţă de cauze fundamentale: criza de energie şi materii prime, insuficienţa resurselor de hrană, poluarea mediului înconjurător, toate acestea influenţînd ansamblul economiei mondiale. Pe acest fundal, ştiinţa, investigaţia ştiinţifică, în general, s-a manifestat prin impulsuri noi şi puternice, oferind orientări corespunzătoare în problemele majore care stau în faţa omenirii.

Referindu-ne la posibilităţile obiective ale unei noi revoluţii în ştiinţă şi tehnică, problematică plasată în actualul context economico-social determinat de actualele crize care se manifestă în lume, majoritatea speranţelor în legătură cu implicaţiile noii revoluţii ştiinţifice şi tehnice sînt legate de conturarea noului domeniu sintetic, integrativ şi multidisciplinar — biotehnologia, domeniu definit ca aplicarea biochimiei, microbiologiei şi tehnologiei în scopul folosirii pe scară largă a potenţialului culturilor celulare şi tisulare, a fracţiunilor lor subcelulare, a microorganismelor rezultate din aplicarea metodelor de inginerie genetică, a tehnicii ADN-ului recombinant, pentru obţinerea de bunuri industriale, resurse energetice produse agricole şi alimentare, servicii în medicină şi protecţia mediului.

Desigur, utilizarea microorganismelor este cunoscută din cele mai vechi timpuri, fiind una dintre îndeletnicirile omului în diversificarea alimentaţiei. Cu ajutorul microorganismelor, omul a preparat pîinea, a obţinut vinul, berea, oţetul, brînzeturile, a topit inul etc. În epoca modernă s-au dezvoltat unele tehnologii microbiene simple, artizanale, după care au urmat apoi procesele controlate şi instalaţiile tehnologice specifice. În felul acesta, de pildă, prin fermentaţie aceto-butirică, Anglia a putut să-şi procure în timpul războiului din 1914—1918, acetona indispensabilă fabricării explozibililor. În cel de-al doilea război mondial s-au dezvoltat procesele fermentative pentru producţia antibioticelor, iar în a doua jumătate a secolului XX au luat amploare industriile fermentative, microbiologia industrială în general, bazate pe procese tehnologice automatizate şi electronizate, rezultînd de aici, printre altele, marea producţie industrială a antibioticelor, a proteinelor monocelulare, a unor vitamine, aminoacizi, drojdii furajere şi altele.

Cu toată marea dezvoltare a microbiologiei industriale, pînă acum circa 15 ani nu se putea vorbi încă despre biotehnologie în accepţiunea pe care o dăm astăzi acestei noţiuni şi cu atît mai puţin despre o nouă revoluţie bazată pe biologie şi biochimie, pe biologie moleculară, microbiologie industrială şi inginerie genetică.

Biotehnologia şi-a cucerit statutul de domeniu revoluţionar, purtător de progres tehnico-ştiinţific, în urma unui îndelungat proces de acumulări în biologie şi microbiologie, în biochimie şi biologie moleculară, în biologia celulară şi genetică, acumulări care au permis elaborarea de concepte calitativ noi, ele însele revoluţionare. Unul dintre rezultatele acestei evoluţii îl constituie ingineria genetică, domeniu de valoare excepţională în dezvoltarea unor aplicaţii utile, de mare importanţă în medicină, agricultură, industria chimico-farmaceutică etc.

În biotehnologie se disting trei direcţii de dezvoltare: 1) modernizarea proceselor fermentative clasice prin introducerea tehnologiilor de vîrf, bazate pe informatică şi selectarea unor tulpini înalt producătoare; 2) conversia enzimatică (cataliza enzimatică) bazată pe utilizarea unor enzime imobilizate; 3) dezvoltarea ingineriei genetice şi a tehnicii ADN-ului recombinant, prin folosirea enzimelor de restricţie şi a ligazelor pentru crearea de microorganisme cu proprietăţi noi, neîntîlnite în natură. Secolul XX va cunoaşte o extindere exponenţială a folosirii microorganismelor în scopul obţinerii unei mai mari producţii industriale, al creşterii resurselor alimentare ale omenirii, a producţiei chimice şi biochimice, al realizării unor noi metode de extracţie a metalelor din zăcămintele cu conţinut redus de elemente utile, de mărire a factorului de extracţie a ţiţeiului, al utilizării noilor resurse energetice inepuizabile, prin valorificarea complexă a diferitelor categorii de biomasă, în scopul obţinerii de mijloace eficiente de protecţia mediului. În noua revoluţie agrară, metodele moderne genetice vor asigura soiuri şi hibrizi de plante de mare productivitate, noi rase şi linii de animale care vor avea drept efect creşterea producţiei de carne, lapte, ouă, lînă şi altele. Implicaţiile multiple ale biotehnologiei în medicină, determină schimbări revoluţionare în profilaxia şi tratarea maladiilor, în chirurgie, toate acestea fiind rodul unor cercetări fundamentale pentru descifrarea mecanismului vieţii, de la celule şi ţesuturi, la organe şi primele forme organizate ale vieţii.

Hotărîtoare pentru conturarea biotehnologiei ca domeniu specific au fost mai multe evenimente ştiinţifice care au apărut după descoperirea structurii moleculei ADN şi demonstrarea rolului său în ereditate. Menţionăm în acest sens, fără ca enumerarea să fie exhaustivă, descifrarea codului genetic, stabilirea mecanismului de biosinteză a proteinelor şi circulaţia informaţiei genetice în celulă, aprofundarea cunoaşterii structurii membranelor şi a unor procese de membrană, la toate acestea contribuind aplicarea în biologie a unor tehnici de investigaţie cu performanţe tehnice de mare rafinament, cum sînt unele tipuri perfecţionate de microscoape electronice, tehnicile de RMN, laserul, difracţia cu raze X, tehnicile de analiză şi sinteză a genelor, de stabilire a secvenţei aminoacizilor ş.a. Biotehnologia a beneficiat şi de progresele din alte domenii tehnice, mai ales de cele care se referă la construcţia de noi tipuri de bioreactoare, la automatizarea, electronizarea, cibernetizarea şi dezvoltarea bioinformaticii în vederea controlului avansat şi dirijării bioproceselor.

Biotehnologia a realizat deci, o sinteză reuşită între microbiologie şi tehnică, încorporînd cuceririle

cele mai avansate din ambele domenii, fuzionîndu-le în concepte calitativ noi. Realizînd un sistem bine închegat, cu aplicaţii evidente, biotehnologia oferă certitudinea trecerii de la „biologia de laborator", la un stadiu în care rezultatele cercetării de profil sînt industrializabile. Biotehnologia se încadrează în aşa-numitele tehnologii cu conţinut ridicat de inteligenţă, caracterizîndu-se printr-o capacitate şi eficienţă de inovare deosebite, capabile să realizeze procese noi, cu avantaje nete din punct de vedere energetic, economic, ecologic. Folosirea microorganismelor în scopuri industriale, în agricultură şi în medicină demonstrează multiplele posibilităţi de implementare a biotehnologiilor în problematica economică, arată că noul domeniu interdisciplinar creat iese în întîmpinarea necesităţilor industriale.

Vorbind despre rolul şi importanţa aplicării descoperirilor revoluţionare din biologie şi genetică, din microbiologia industrială şi ingineria genetică în agricultura ţării noastre, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, în cuvîntarea la Consfătuirea de lucru de la C.C. al P.C.R., cu cadrele din cercetare şi învăţămînt, din agricultură, industrie alimentară, silvicultură şi gospodărirea apelor, — 10 septembrie 1981, arăta: „Se impune să crească rolul biologiei în activitatea de cercetare, în soluţionarea problemelor complexe ce se impun astăzi în ştiinţa agricolă. În mod deosebit, este necesar să crească rolul geneticii, al ingineriei genetice, al biochimiei şi al altor discipline care au un rol hotărîtor în realizarea de mutaţii şi schimbări revoluţionare în structura plantelor şi animalelor, în realizarea unor soiuri şi animale cu caracteristici superioare, care vor asigura realizarea revoluţiei agricole, a revoluţiei în ştiinţa agricolă". Acestea sînt previziuni ştiinţifice de o mare valoare social-economică şi politică, care vor crea în ţara noastră o calitate nouă, superioară, a vieţii.

Principalele avantaje ale biotehnologiilor s-ar putea enumera astfel:

— nu sînt energointensive, cel mai adesea se pot desfăşura la temperaturi obişnuite (în intervalul 25—35°C, respectiv pînă la 60°C) şi la presiuni normale:

— din ciclurile de fabricaţie nu rezultă deşeuri, deci nu determină poluarea mediului înconjurător;

— numeroase procese biotehnologice pot prelucra avantajos şi eficient, ca materie primă iniţială, diferite deşeuri (biomasa reziduală), permiţînd astfel rezolvarea unor probleme ecologice serioase, legate de acumularea biomasei reziduale rezultată din producţia vegetală şi animală, din industria alimentară, silvicultură şi industria de prelucrare a lemnului; în acelaşi timp, cu ajutorul biotehnologiilor se pot rezolva probleme legate de utilizarea deşeurilor urbane şi a celor ce provin din diverse industrii: chimie, metalurgie sau din centralele electrice, realizîndu-se eficient epurarea apelor contaminate.

Biotehnologiile avînd la bază ingineria genetică, îşi vor găsi un spaţiu larg de aplicare în perioada anilor '80 şi '90, studiile economice şi futurologice punînd în evidenţă direcţii prioritare de dezvoltare în următoarele domenii:

— medicină şi farmacologie: realizarea substanţelor pentru vaccinuri, pentru unele maladii virale (hepatită A şi B, herpes, poliomielită), a interferonului, a hormonilor de creştere umană, a enzimelor şi proteinelor specifice, a genelor purificate, a noilor tipuri de antibiotice; creşterea eficienţei producţiei de vitamine şi a unor medicamente, conturîndu-se ca direcţii de cercetare ştiinţifică; — clarificarea mecanismelor de acţiune a regulatorilor imunologici; — investigaţii chimice cu peptide neuroactive, trombolitice şi fibrinolitice, înţelegerea fiziologiei şi aspectelor genetice ale cancerului;

— agricultură şi industria alimentară: producerea unor soiuri de hibrizi pentru creşterea producţiei vegetale, rezistente la intemperii şi boli: fixarea biologică a azotului din atmosferă; manipulări genetice, — cum este transferul embrionar şi tehnica ADN-ului recombinant — pentru obţinerea unor rase productive de animale; studiul implicaţiilor ecologice; producţia de enzime, de adaosuri de furaje, proteine monocelulare, substanţe de îndulcire, aminoacizi, antioxidanţi, introducerea unor soiuri noi, în scopul reducerii sau înlăturării complete a fertilizării chimice; producerea noilor tipuri de biopesticide, medicamente de uz veterinar, lipide, steroizi, compuşi aromatici şi biopolimeri, agenţi de diagnostic în fitopatologie;

— energie: producerea biocombustibililor gazoşi şi lichizi, a biocarburanţilor din fitomasă; posibilitatea fabricării hidrogenului pe cale biologică; creşterea capacităţii de extracţie a zăcămintelor de petrol, reducerea consumurilor energetice prin utilizarea biocatalizatorilor;

— industrie: producerea şi utilizarea de noi surse de materii prime, lărgirea gamei de materii prime ieftine, accesibile prin conversia biomasei reziduale, reutilizate apoi în industria chimică, respectiv petrochimică; obţinerea de proteine, lipide, zaharuri, de acizi organici, aminoacizi, glicoli, glicerol, ceară, polimeri şi chimicale organice; metanogeneza dejecţiilor animale, a diferitelor categorii de reziduuri vegetale şi a apelor menajere-orăşeneşti şi industriale; bioextracţia unor metale şi metaloizi importanţi din minereuri sărace; recuperarea şi reutilizarea biotehnologică a unor metale din apele reziduale rezultate din industria chimică, minieră şi metalurgie;

— protecţia mediului înconjurător; descompunerea biologică şi eliminarea unor poluanţi ai mediului înconjurător; metode biotehnologice de monitorizare a calităţii aerului, solului şi a apelor;

— informatica, tehnica electronică de calcul şi telecomunicaţii: posibilitatea realizării biocipurilor, bioprocesoarelor şi a altor componente ale sistemelor de calcul şi de telecomunicaţii (pe baza de biopolimeri), respectiv introducerea unor principii bionice; biosenzori cu enzime imobilizate; componentele electronice biomoleculare, respectiv proteine care funcţionează ca o matrice de semiconductori, generaţii de ordinatoare de mare capacitate. care se bazează pe biocipuri.

Spre anul 2000, consideră Brian Oakley, directorul britanic al programului de calculatoare Alvey, calculatoarele pe bază de semiconductori din siliciu monocristalin vor fi înlocuite cu o generaţie de calculatoare alcătuite parţial sau integral din mole-

cule complexe de proteine asemănătoare celor din celulele vii. Calculatoarele vor utiliza structuri de enzime, proteine sau biopolimeri.

Biotehnologiile, pe baza ingineriei genetice, au devenit o componentă importantă a tehnologiilor de fabricaţie şi au fost încorporate în planurile de dezvoltare economică, practic în toate ţările dezvoltate. Implementarea biotehnologiilor în problematica economică reprezintă o opţiune fermă de viitor în dezvoltarea tehnologică a ţărilor lumii. Ea concentrează interesul din ce în ce mai mare al cercurilor comerciale, financiare şi industriale.

Într-o serie de prognoze, biotehnologiile — domeniu de convergenţă a ştiinţelor fundamentale cu cele aplicate, a cărui dezvoltare a fost impulsionată de ingineria genetică, sînt considerate drept o nouă treaptă a revoluţiei tehnico-ştiinţifice şi li se atribuie o importanţă economică deosebită. Unele prognoze arată că în anul 1990, valoarea globală a producţiei pe bază de biotehnologie va reprezenta 3 miliarde (unele prognoze, mai optimiste, ridică această valoare chiar la 30 miliarde (doar în S.U.A. valoarea produselor fabricate cu ajutorul biotehnologiei va reprezenta în 1990 circa 3 miliarde dolari), numai în industria chimică americană vor participa de la valoarea curentă a producţiei cu 0,5 miliarde dolari la o valoare ce va ajunge în anul 2000 la 7,2 miliarde dolari. Valoarea globală a produselor realizate în toate ramurile industriei americane pe baza biotehnologiei se va ridica în anul 2000 la 14,6 miliarde dolari. Prin biotehnologii vor fi realizate în industria chimică americană 25% din produse.

Perspectiva înlocuirii produselor existente cu altele realizate pe bază de biotehnologie este rezumată în tabelul 1, iar prognoza referitoare la volumul pieţei mondiale de mărfuri realizate prin biotehnologie este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 1

PERSPECTIVELE SUBSTITUIRII COMPLEXE A ACTUALELOR TEHNOLOGII DE PRODUCERE A UNOR MĂRFURI PRIN BIOTEHNOLOGIE

Produsul	Volumul pieţei în 1981 (milioane dolari S.U.A.)	Perioada necesară (ani) pentru introducerea completă a producţiei
Aminoacizi	1 703	5
Vitamine	667	10–15
Enzime	217	5
Hormoni steroizi	367	10
Hormoni peptidici	268	5
Antigeni virali	—	5–10
Oligopeptide	4	5
Diferite proteine inclusiv interferonul	300	5
Antibiotice	4 240	10
Pesticide	100	5–10
Metan	12 572	10
Hidrocarburi alifatice	2 735	5–10
Aromate	1 250	5–10
Produse de chimie anorganică (hidrogen, amoniac)	2 681	15
Minerale, metale (U, Co, Fe)	nu se menţionează	10

Datele prezentate în acest tabel demonstrează că într-o perioadă relativ scurtă numeroase bunuri vor fi produse prin biotehnologie, care va substitui treptat vechile tehnologii, cu avantajele economice multiple care decurg din această schimbare.

Tabelul 2

PROGNOZA DESFACERII PE PIAŢA MONDIALĂ A PRODUSELOR PE BAZĂ DE BIOTEHNOLOGIE ÎN ANUL 1990

(miliarde dolari S.U.A.)

Domeniul de utilizare	
Energetică	9,4
Agricultură	5,7
Industrie alimentară	3,7
Medicamente şi preparate de diagnostic	2,9
Materiale plastice	2,6
Chimicale	2,5
Alte produse	0,3
Total	27,1

Din datele prezentate rezultă că metodele biotehnologice îşi găsesc cea mai largă aplicare în producţia de biocombustibili lichizi (metanol, etanol, butanol) şi gazoşi (biogaz), apoi în agricultură, industria alimentară, în industria de medicamente şi preparate pentru diagnostic, în fabricarea biopolimerilor etc.

Există prognoze referitoare la aplicarea biotehnologiei şi în realizarea unor tipuri de substanţe a căror producţie este nerentabilă prin procedeele clasice. Un exemplu îl poate constitui interferonul, a cărui producţie naturală ridică probleme economice. Firma B. Halsey Stuart Shields Inc. a publicat prognoza circulaţiei comerciale a interferonului (tabelul 3).

Tabelul 3

PRODUCŢIA DESFACERII MONDIALE A INTERFERONULUI

(milioane dolari S.U.A.)

Domeniul de utilizare	1984	1985	1986	1987	1988	1989
Tratamentul cancerului		50	125	270	500	680
Tratamentul gripei şi al altor viroze	0	0	200	400	700	1 080
Tratamentul reumatismului şi al inflamaţiilor cronice	0	0	0	200	600	1 200
Total	0	50	325	870	1 800	2 900

Valoarea atinsă de comerţul mondial cu interferon se va ridica în jurul a 3 miliarde dolari. Insulina umană cunoaşte de acum un ritm foarte accelerat de producţie, pe baza tehnicii ADN-ului recombinant. Prognoza elaborată de firma International Resource Development Inc. consideră insulina şi

interferonul ca cele mai importante produse realizate prin biotehnologie, prezentînd astfel dezvoltarea comerţului mondial cu principalele produse biotehnologice:

Tabelul 4

PROGNOZA COMERŢULUI MONDIAL CU PRINCIPALELE PRODUSE REALIZATE PRIN METODELE BIOTEHNOLOGIEI

(milioane dolari S.U.A.)

Produsul	1985	1990
Insulina umană	520	3 000
Interferonul	375	1 400
Antibioticele	...	1 140

De asemenea, analizele elaborate de către experţi ai concernului Rhône-Poulenc prevăd o creştere serioasă a importanţei biotehnologiilor şi a produselor respective, precum şi a utilizării lor pe piaţa mondială (tabelul 5).

Tabelul 5

EVOLUŢIA COMERŢULUI CU PRODUSE REALIZATE PE BAZĂ DE BIOTEHNOLOGII

(miliarde franci francezi)

Produsul	1980		1990	
	Total	din care: pe bază de biotehnologii	Total	din care: pe bază de biotehnologii
Antibiotice	27,5	19,3	40,7	34,4
Interferon	0	0	3,0	3,0
Vaccinuri şi preparate de imunodiagnostic	11,0	11,0	21,26	21,26
Hormoni	4,8	3,2	6,1	4,1
Vitamine	1,3	1,5	1,61	1,50
Alte preparate biofarmaceutice	3,0	3,0	3,3	3,3
Aminoacizi	4,6	0,28	7,5	7,5
Produse de porumb	33,6	33,5	42,8	42,7
Enzime industriale	0,9	0,9	1,3	1,3
Preparate pe bază de inovaţii în sectorul selecţionării şi ameliorării	40,0	2,0	53,7	10,75

Prognozele elaborate în anul 1982 apreciază că pînă în anul 2000 volumul producţiei mondiale de produse prin tehnologii biologice şi biotehnologii pe bază de inginerie genetică va atinge 64,85 miliarde dolari, din care sectorului energetic îi vor reveni 16,35 miliarde dolari, industriei alimentare 12,66 miliarde dolari, producţiei chimice 10,55 miliarde dolari, medicinei 9,08 miliarde dolari, iar producţiei agricole 8,55 miliarde dolari.

Şi alte prognoze situează energetica pe primul loc al aplicării biotehnologiilor în viitor. În locul petrolului, ca materie primă în industria chimică, se vor folosi tot mai mult metanol şi etanol produşi prin biotehnologii, domeniul de aplicare a acestora se va extinde în scopul creşterii factorului de extracţie a petrolului din zăcăminte, de la 20—25% la 40—50%.

Conversia biomasei, inclusiv a celei reziduale la biocombustibili reprezintă domeniul principal de aplicare a biotehnologiilor în sectorul energetic.

Procedeele de metanogeneză se aplică pe scară largă. Biogazul, realizat prin procedee de fermentaţie anaerobă, devine o importantă sursă energetică, cu caracter local, în stare să acopere consumul unei ferme mari sau o anumită parte din cerinţele energetice ale unui sat sau oraş. Folosirea biogazului ca sursă de energie este foarte răspîndită în zonele rurale ale Chinei (în unele regiuni se acoperă cu biogaz pînă la 85% din consumul de energie); alte ţări socialiste şi ţări capitaliste industrializate, India şi unele ţări africane, dezvoltă intensiv producţia locală de biogaz respectiv metan care ajută mult la îmbunătăţirea situaţiei energetice. De exemplu, pînă în anul 2000, în unele zone agricole ale S.U.A., biogazul va acoperi 40—60% din consumul energetic.

În ţara noastră a luat o puternică dezvoltare construcţia instalaţiilor de biogaz pentru valorificarea dejecţiilor animaliere în agricultură, a apelor menajere orăşeneşti, precum şi în gospodăriile populaţiei. Procesele de metanogeneză se desfăşoară în fermentatoare de mică capacitate (5, 10, 25 şi 50 m^3 biogaz), de capacitate medie (100, 200, 600 m^3), precum şi de mare capacitate de 750, 1200, 1500, 3000 şi 4000 m^3, realizate în unităţi zootehnice, în staţiile de epurare a apelor menajere orăşeneşti, precum şi pe lîngă instalaţiile de epurare biologică a apelor industriale, componenţa calitativă metanică a biogazului obţinut fiind de 70%. Nămolurile rezultate din fermentaţia metanogenă au o mare valoare fertilizatoare pentru agricultură. Metanogeneza formează deci, un bicombustibil eficient realizînd depoluarea mediului şi producerea unor îngrăşăminte valoroase. Ultimele biotehnologii în domeniu, elaborate de Institutul de Cercetare şi Proiectare pentru Epurarea Apelor Reziduale — ICPEAR — sînt de un nivel tehnic ridicat, complet automatizate, cu consumuri energetice reduse, rentabile. Biogazul este utilizat în producerea de energie electrică şi termică, drept carburant la autovehicule, la motoarele pompelor de irigaţii etc.

În cincinalul 1981—1985 s-au realizat 65 000 t combustibil convenţional de biogaz, iar în anul 1990 se prevede realizarea a 600 000 t combustibil convenţional.

Foarte importanţi sînt biocombustibilii lichizi obţinuţi prin bioconversia fitomasei (metanolul, etanolul şi în măsură mai mică, butanolul).

Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică din cadrul Institutului Central de Chimie a elaborat o nouă biotehnologie care realizează un flux continuu din biomasă, benzine superioare cu cifre octanice ridicate, fără a folosi tetraetil de plumb. Aceste instalaţii sînt în experimentare industrială şi se prevede realizarea în cincinal a unor importante producţii de benzină.

În țările cu serioase rezerve de masă lemnoasă se dezvoltă biotehnologiile de transformare a acesteia în metanol, categorie de fitomasă mai eficientă decît fermentarea reziduurilor agricole în etanol. Se așteaptă ca aceste biotehnologii să permită în anii '90 producerea pe scară largă a metanolului din masă lemnoasă, astfel încît în unele țări (în special în Canada, unde aceste procedee se dezvoltă intens), metanolul să acopere, în perioada 2000—2020, pînă la 45—50% din consumul benzinei pentru mașini.

O dezvoltare importantă au cunoscut cercetările în domeniul biotehnologiei la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, orientate spre satisfacerea unor necesități ale medicinei și zootehniei — producția de antibiotice, vitamine, aminoacizi, proteine, antidăunători etc.

Un domeniu de perspectivă al utilizării biotehnologiilor îl constituie biometalurgia; prin intermediul microorganismelor se pot obține materiale foarte căutate din zăcăminte a căror extracție totală s-a dovedit neeficientă și nerentabilă prin tehnologiile clasice.

Eficiența economică a biotehnologiilor în industria extractivă se estimează la multe miliarde de dolari. Procedeele biotehnologice sînt abordate cu succes și în desulfurarea petrolului și a cărbunilor, în extracția petrolului, precum și în protecția mediului înconjurător.

Institutul de Științe Biologice din București a realizat tulpini de microorganisme pentru extracția cuprului din halde sau din minereuri cu conținut redus de metal. Experimentările tehnologice au fost realizate de către Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Minereuri Neferoase — Baia Mare, iar Ministerul Minelor, Petrolului și Geologiei realizează în momentul de față o instalație industrială de valorificare a haldelor miniere de cupru de la Roșia-Poni.

De asemenea, Institutul de Științe Biologice a realizat tulpinile microbiene eficiente pentru extracția zincului, plumbului, manganului și sînt în curs de desfășurare cercetările referitoare la obținerea tulpinilor bacteriene pentru extracția nichelului și aurului din minereuri sărace și halde.

*

* *

Perspectivele revoluției biologice actuale, inițierea de programe și strategii naționale pentru dezvoltarea accelerată a biotehnologiei, spectrul larg de aplicare a tehnologiilor biologice în industria chimică, metalurgică, alimentară, în energetică și protecția mediului înconjurător, bioinformatică, precum și evoluțiile posibile pe termen lung, inclusiv aspectele social-economice demonstrează că „stadiul de decolare" care caracterizează la ora actuală acest domeniu este palpabil și mai mult decît promițător. Biotehnologiile se impun deja în rezolvarea concretă a unor probleme din diferite sectoare economice.

Domeniul biotehnologiei trebuie să iasă în întîmpinarea necesităților industriale, iar programele de cercetare-dezvoltare biotehnologică elaborate îmbină armonios baza oferită de microbiologia industrială, biochimia genetică cu elementele de tehnologie și ingineria conducerii și controlului bioproceselor.

Dezvoltarea de perspectivă a economiei Republicii Socialiste România, atingerea unui stadiu calitativ superior, depind de viteza de elaborare și aplicare a tehnologiilor de vîrf. În cadrul politicii partidului și statului nostru privind cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic, biotehnologia este apreciată ca domeniu prioritar. Programul național de dezvoltare și introducere în producție a biotehnologiilor prevede obiective majore ale dezvoltării biotehnologice în țara noastră, cu accente pe:

— accelerarea acumulării de cunoștințe de bază și de tehnici moderne de lucru în domeniile geneticii, microbiologiei, biochimiei, bioingineriei;

— dezvoltarea unor noi ramuri științifice în conexiune cu evoluția modernă a biotehnologiei, bioautomaticii, bioinformaticii;

— intensificarea eforturilor de formare de specialiști cu înaltă calificare;

— găsirea celei mai potrivite căi de implementare a tehnologiilor biologice în marea practică, realizări de piloți și baze experimentale, în scopul ridicării la scară a bioproceselor și a creării unei bioindustrii românești reprezentative. Programul prevede ca în perioada 1986—1990 să se realizeze o producție biotehnologică de peste trei miliarde lei, precum și investiții pentru noi capacități de producție pe bază de biotehnologii, evaluate la peste șapte miliarde lei.

Avînd în vedere restructurările ample și de importanță pe care biotehnologia le-a determinat și va continua să le determine într-un ritm tot mai rapid în unele ramuri ale industriei — cu precădere în industria chimică și în industria alimentară, în agricultură și medicină, se poate vorbi cu deplin temei despre rolul revoluționar al biotehnologiei, despre capacitatea sa de a transforma radical economia națională în ansamblu, cu precădere producția de bunuri materiale pentru satisfacerea nevoilor mereu crescînde ale societății noastre în plină dezvoltare.

În „Programul complex al progresului tehnico-științific al țărilor membre CAER pînă în anul 2000", una dintre direcțiile prioritare ale cercetării științifice este și biotehnologia.

Cercetările în acest domeniu urmează să asigure o creștere substanțială a resurselor alimentare, a resurselor miniere din zăcăminte cu conținut sărac de metale, a resurselor energetice, realizarea unor producții fără deșeuri, profilaxia, diagnosticarea și tratarea bolilor, asigurarea la un nivel ridicat a sănătății publice și a protecției mediului înconjurător.

Realizarea obiectivelor prioritare va conduce la lărgirea gamei de substanțe biologice active, medicamente, mijloace microbiologice pentru protecția plantelor, noi soiuri și hibrizi de înaltă productivitate, îngrășăminte bacteriene și regulatori de creștere a plantelor și animalelor, obținerea de proteine și enzime.

Referindu-se la cooperarea cu țările din CAER și toate țările socialiste și la înfăptuirea programelor stabilite la Consfătuirea la nivel înalt pe problemele economice din 1984, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., în cuvîntarea la Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român

din 13 noiembrie 1985, arăta: „Sîntem, de asemenea, hotărîţi să participăm activ la Programul complex de cercetare şi progres tehnic, în vederea satisfacerii, şi în acest domeniu, a necesităţilor ţărilor socialiste şi realizării unei dezvoltări rapide a ţărilor noastre, pe baza tehnicii celei mai avansate".

În cadrul direcţiei prioritare de „Dezvoltare accelerată a biotehnologiei" din „Programul complex al Progresului tehnico-ştiinţific", institutele de specialitate din ţara noastră din domeniile chimiei, alimentaţiei, biologiei, agriculturii, medicinei, vor participa în calitate de coordonator sau colaborator la rezolvarea a numeroase teme de specialitate, constituindu-se colective de cercetare interdisciplinară.

Intrăm în epoca transformării revoluţionare a proceselor de fermentaţie clasice prin trecerea de la selectarea naturală a tulpinilor de bacterii, la realizarea unor microorganisme înalt producătoare, prin metodele de inginerie genetică şi în primul rînd prin tehnica ADN-ului recombinant. Biotehnologia şi bioingineria deschid posibilităţi de realizare a unor produse utile în unele din sectoarele economice.

În actualul context economic, social şi politic, biotehnologia este apreciată ca un factor major de progres, în slujba bunăstării, cooperării active internaţionale, în slujba păcii şi prieteniei, cauze nobile la care toţi cei care lucrează pe tărîmul ştiinţei şi tehnologiei din ţara noastră subscriu cu entuziasm.

Bibfiografie

1. NICOLAE CEAUŞESCU, Cuvîntare la Congresul al III-lea al Consiliilor Populare, Scînteia, 11 sep. 1985
2. NICOLAE CEAUŞESCU, Cuvîntare la Congresul Ştiinţei şi Învăţămîntului, Scînteia, 29 noiemb. 1985
3. NICOLAE CEAUŞESCU, Cuvîntare la încheierea lucrărilor plenarei C.C. al P.C.R., Scînteia, 25 iun. 1986
4. NICOLAE CEAUŞESCU, Cuvîntare la Plenara Consiliului Naţional al Oamenilor Muncii şi a Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice şi Sociale, Scînteia, 26 iun. 1986
5. NICOLAE CEAUŞESCU, România pe drumul construirii societăţii socialiste multilateral dezvoltate, 22, Ed. Politică, Bucureşti, 1982, p. 403
6. ELENA CEAUŞESCU, Cuvîntare la încheierea lucrărilor Congresului Ştiinţei şi Învăţămîntului, Scînteia, 30 noiemb. 1985
7. BERG, P.: Chemical and Engineering News, 62, nr. 33, 1984, p. 59—63
8. DAVIES, B. Science, 29, 1980, p. 78—89
9. ERIKSSON, K. The development and business economics of Biotechnology especially in small countries-Symp. on the importance of Biotechnology for Future Economic Development, Szeged, Hungary, 3—7 iun. 1985
10. GIURCA, A.R., New trends in Biotehnology. Plenary lectures, Bucureşti, 1983, p. 168
11. GIURCA, A.R., MACOVEI, F., POPA, A. Rev. Chim., (Bucureşti) 32, nr. 8, 1981, p. 80
12. MINES, D.A., Enzym. Microb. Technol., 2, 1982, p. 327.
13. KRIEGER, J., Chemical and Engineering News, 62, nr. 33, 1984, p. 10—12
14. KOKKE, R., Biology and technology. Symp. on the Importance of Biotechnology for Future Economic Development, Szeged, Hungary, 3—7 iun. 1985
15. MUSCA, G., GIURCA, A.R., Biotehnologiile neconvenţionale în contextul ştiinţei contemporane. În: Universul tehnologiei neconvenţionale, Deva, 1983, p. 211
16. PRENTIS S Biotechnology a New Industrial Revolutions George Braziller Inc. New York 1983
17. ZARNEA Gh. Ştiinţele biologice în perspectiva revoluţiei biotehnologice în: Revoluţia biologică, Editura Academiei R.S.R., 1985, p. 16—32.
18. *** Commercial Biotechnology: An International Analysis, Washinghton D.C.: U.S. Congress Office of Technology Assessement, OTA-BA-28, 1984
19. *** Nations Unies, Commission Economique pour l'Epoque: Rapport du Colloque sur l'importance de la biotechnologie dans le développement economique futur, Szeged, 1985
20. °°° Prospektivy roznoje prumyslovych technologii do roku 2000, Ed. UVTEI, Praga, 1984
21. *** United Nations Industrial Development Organisation: Genetic Engineering: the Technology and its Implications, IS.260, 1981.

cronică

Al 4-lea Simpozion de biotehnologie al ţărilor socialiste

În perioada 26—30 mai 1986 au avut loc la Varna — staţiunea Drujba — la Casa Internaţională a Oamenilor de Ştiinţă „Frederik Joliot Curie", lucrările celui de-al 4-lea Simpozion de biotehnologie al ţărilor socialiste.

La Simpozion au participat personalităţi ştiinţifice de prestigiu din toate ţările socialiste, cele 628 de lucrări prezentate în plen şi pe secţii în sisteme oral sau poster cuprinzînd domeniile prioritare ale biotehnologiei: ingineriei genetică, hibridare, tehnologii celulare şi tisulare, enzime şi tehnologii pentru obţinerea enzimelor, antibiotice, bioproduse pentru nutriţie raţională (proteine, aminoacizi, vitamine etc.), transfer de embrioni, bioproduse pentru protecţia plantelor şi bioregulatori, produse biotehnologice fine, extracţia microbiană a mineralelor din minereuri, bioproduse pentru protecţia mediului înconjurător, bioinginerie — echipament, automatizare, monitorizare, control, modelare şi optimizare a proceselor biotehnologice.

Tematica deosebit de complexă, precum şi susţinerea unor comunicări originale şi de actualitate au condus la desfăşurarea lucrărilor simpozionului la cel mai înalt nivel ştiinţific. Au atras atenţia, în mod deosebit, lucrările referitoare la tehnologiile de ADN-recombinant, tehnologiile enzimatice, antibiotice, la aspectele energetice, precum şi cele referitoare la bioinginerie.

Comunicările prezentate de către specialiştii Institutului Central de Chimie, reprezentat la această prestigioasă manifestare ştiinţifică prin Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică şi Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, s-au bucurat de o reală apreciere din partea oamenilor de ştiinţă prezenţi. Discuţiile purtate pe marginea tehnologiilor de obţinere a alcoolului etilic şi a celulelor de drojdie imobilizate, a modelării matematice a biosintezei catalazei, a bioconversiei etanolului cu alcooloxidază, a biosintezei bacitracinei, a conservării tulpinilor bacteriene pentru biosinteza L-lizinei, a obţinerii enzimelor pentru detergenţi şi a hidrolizei enzimatice a substanţelor celulozice au prilejuit importante schimburi de experienţă.

Încadrate tematic în prevederile Programului complex CAER de dezvoltare accelerată a biotehnologiei, lucrările simpozionului, finalizate prin tipărirea volumului de rezumate, au marcat progresul tehnico-ştiinţific înregistrat de cercetarea biotehnologică desfăşurată în cadrul ţărilor socialiste. Expoziţiile cu aparatură de laborator şi bioproduse organizate cu acest prilej au constituit la rîndul lor o bună ocazie de informare şi documentare. În cadrul şedinţei Comitetului consultativ de organizare, au fost planificate lucrările celui de-al V-lea Simpozion de biotehnologie pentru anul 1989 în Republica Populară Ungaria.

Prin tematica abordată şi prin modul de organizare cel de-al 4-lea Simpozion de biotehnologie al ţărilor socialiste a creat posibilitatea unui schimb de experienţă şi de cunoaştere a ultimelor realizări din domeniul biotehnologiei.

RADU GIURCĂ

CORNELIU - ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Gazeificarea biomasei

C. Z. 662.743

Se prezintă principalele procedee de gazeificare a biomasei, în special a lemnului, pentru obţinerea de combustibili gazoşi sau produse chimice (metan, metanol) prin conversia gazului de sinteză, sau direct, prin utilizarea de catalizatori specifici. Se fac aprecieri economice privind avantajele gazeificării biomasei, în funcţie de tipul de gazeificator folosit şi căile de chimizare superioară a produselor rezultate.

The main processes of biomass gasification, especially wood, are presented, meant for the obtaining of gaseous fuels or chemical products (methane, methanol) either by the conversion of the synthesis gas, or, directly, by the use of specific catalysts. Economic estimations are given regarding the advantages of biomass gasification, which depend on the gasifyer and on the high processing methods of the obtained products.

Излагаются основные способы газификации биомассы, особенно древесины для получения газообразного горючего или химических продуктов (метан, метанол) конверсией синтезгаза или непосредственно с применением специфических катализаторов. Приводится экономическая оценка преимуществ газификации биомассы в зависимости от типа использующегося газификатора и путей химизации образующихся продуктов.

Biomasa a reprezentat şi reprezintă o materie primă importantă pentru economia multor ţări. Se utilizează direct ca sursă energetică şi, totodată, ca materie primă pentru industria chimică de bază (alcooli, olefine, aldehide, acizi, polimeri, benzină sintetică etc.), în industria fină şi de mic tonaj (farmaceutică, cosmetică, tananţi, coloranţi, arome etc.), pentru obţinerea de bioproteine şi fertilizanţi (compost) etc [1, 2].

Cantitatea de biomasă existentă pe plan mondial este enormă. Numai în păduri, producţia anuală de biomasă se estimează de specialişti la circa 74×10^9 t.c.c./an, adică de circa trei ori mai mare decît consumul global de pe Terra. Biomasa contribuie cu o pondere redusă în balanţa mondială de energie, apreciată între 6 şi 13%. O mare parte din populaţia ţărilor în curs de dezvoltare depinde de această sursă de energie primară. S-a calculat că în anii 1980 peste 2,3 mrd. oameni au folosit biomasa pentru a-şi satisface necesarul total de energie primară [3]. Spre deosebire de alte materii prime, biomasa are proprietatea de a se reînnoi continuu.

Lemnul este un amestec format din trei polimeri naturali: celuloza, lignina şi hemiceluloza în proporţie aproximativă de 50 : 25 : 25, în funcţie de specie şi de alţi factori biologici, ca, de exemplu, diferenţele genetice între specii şi condiţiile de creştere a plantei [1].

Prin conversie termochimică, lemnul poate fi ars direct şi transformat în energie termică sau gazeificat pentru obţinerea unui gaz cu o putere calorifică joasă sau medie sau care poate fi transformat în metan, metanol, combustibili sintetici sau alte produse chimice. Spre deosebire de petrol şi cărbuni, lemnul nu conţine sulf şi, deci, nu pune probleme de poluare a mediului ambiant sau de coroziune a utilajelor.

Ideea gazeificării biomasei nu este nouă. În cursul celui de-al II-lea război mondial s-au utilizat în Europa peste un milion de gazogene cu aer de capacitate mică, majoritatea utilizînd drept combustibil lemnul pentru acţionarea autovehiculelor, vapoarelor şi a instalaţiilor de forţă din fabrici [4].

Procedee de gazeificare

Procesele de gazeificare sînt utilizate curent pentru transformarea materiilor prime cu conţinut de carbon, inclusiv biomasa, în gaze şi o cantitate mică de lichide condensabile (gudroane). Gazeificarea combustibililor solizi are loc la temperaturi ridicate, similar arderii, cu pierderi minime din energia combustibilului, de obicei 10—30%. Metodele utilizate pentru

Chim. CORNELIU—ANTON COCIAŞU, Ministerul Industriei Chimice—Bucureşti.
Ing. COROBEA MIHAI, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Industria Chimică—Bucureşti.

gazeificarea biomasei se pot clasifica în patru categorii, așa cum rezultă din schema din figura 1.

Ca metode de gazeificare se pot enumera:

a. Piroliza — în care materialul se distruge sub influența temperaturilor înalte, cu obținerea de mangal, gudroane, care, în anumite procese pirolitice, sînt produse valoroase, și cantități mici de gaze.

și pentru sinteze chimice. Procedeul are dezavantajul că necesită o instalație de oxigen, ceea ce mărește costul gazeificării. Există mai multe prototipuri de astfel de instalații.

d. Hidrogazeificarea sub presiune de hidrogen pentru obținerea directă a metanului. Este un procedeu, încă, în faza de cercetare.

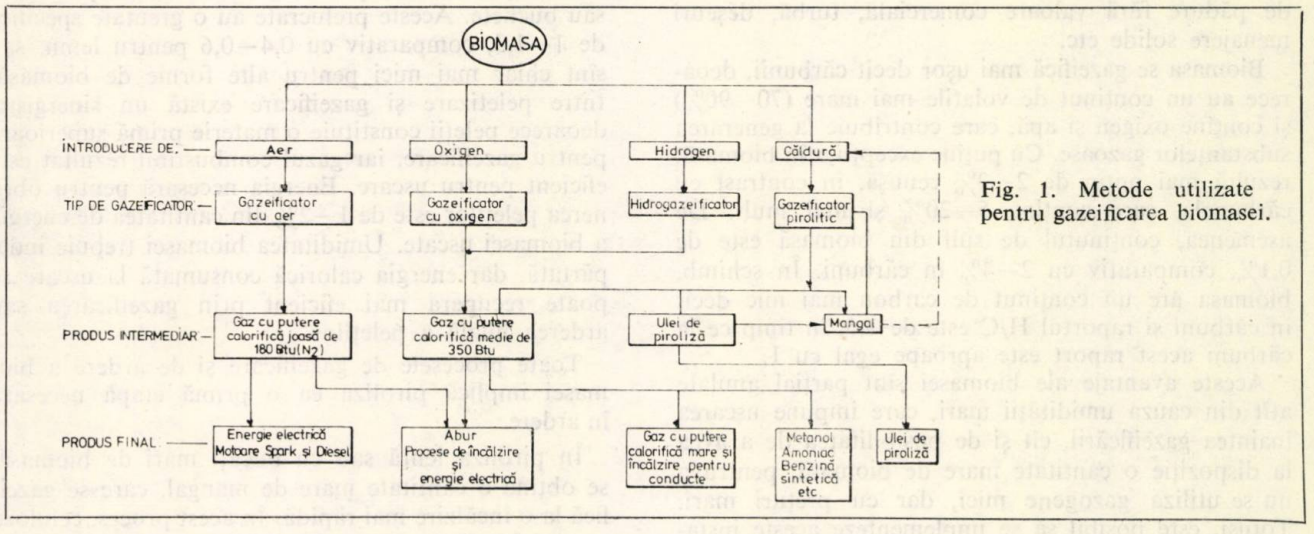


Fig. 1. Metode utilizate pentru gazeificarea biomasei.

Tabelul 1

REACȚIILE CARE AU LOC ÎN PROCESUL DE GAZEIFICARE A BIOMASEI

Nr. crt.	Denumirea procesului	Ecuația chimică	ΔH_R, kJ/mol
1	Arderea carbonului	$C + O_2 = CO_2$	−22,48
2	Reacția Boudouard	$C + CO_2 = 2\,CO$	+ 9,18
3	Reacția carbonului cu vapori de apă	$C + H_2O = CO + H_2$	+ 9,52 (H_2O liq.) + 6,77 (H_2O vap.)
4	Hidrogenarea cărbunelui	$C + 2\,H_2 = CH_4$	−5
5	Reacția gazului de apă	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	+0,119 (H_2O liq.) −2,41 (H_2O vap.)
6	Metanarea monoxidului de carbon	$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$	−14,23 (H_2O liq.) −11,76 (H_2O vap.)

Prin piroliză și gazeificare pirolitică se obține un gaz combustibil cu putere calorifică medie, care conține CO, H_2, CH_4 și alte hidrocarburi. Printr-o piroliză rapidă se obține un gaz bogat în hidrocarburi, din care se pot sintetiza alcooli sau benzină sintetică.

b Gazeificarea. cu aer, deși folosește o treaptă pirolitică, utilizează o cantitate minimă de aer și abur pentru transformarea cărbunelui în gaz. Instalația este simplă. Gazul rezultat are o putere calorifică joasă (180 Btu), deoarece este diluat cu azotul din aer (42%), și nu este apt pentru distribuția pe conducte, dar poate fi utilizat la cazanele cu abur, cu păcură sau gaze naturale, cît și la mașinile de transport și la generatoarele electrice. Gazogenele cu aer sînt simple, ieftine și robuste și au fost comercializate cu decenii în urmă.

c. Gazeificarea cu oxigen este un proces relativ simplu, prin care se obține un gaz de sinteză cu putere calorifică medie (350 Btu), cu conținut de CO și H_2, apt pentru ardere, dar care poate fi utilizat

Reacțiile care au loc la gazeificarea biomasei sînt prezentate în tabelul 1 [5].

Gazeificarea biomasei se poate realiza în mai multe tipuri de gazogene, care sînt proiectate pentru a lucra la presiunea atmosferică, spre deosebire de cele pentru gazeificarea cărbunilor, care funcționează la presiuni de peste 30 bari.

Tipurile de gazogene se deosebesc între ele prin aportul de căldură (aer, oxigen, pirolitic), prin metoda de contact gaz-solid (echicurent sau contracurent); pat fluidizat sau particule suspendate, prin forma de alimentare (bucăți, peleți, pulberi), prin temperatura de gazeificare, prin forma cenușii (uscate sub 1100°C sau zguri peste 1300°C), prin produsul de reacție (gaz cu putere calorifică joasă sau medie, mangal sau gudroane); prin viteza și timpul de încălzire (piroliză înceată sau rapidă); prin presiune (deși se lucrează fără presiune se poate lucra și la presiuni între 10 și 100 bari).

Gazul brut de la gazeificarea biomasei este format din CO, CO_2, H_2 şi cantităţi mici de hidrocarburi grele. Circa 2% din lemn (raportat la materialul uscat) se transformă în gudroane şi se purifică la gaz de sinteză [6, 7]. Gudroanele se pot folosi drept combustibil în instalaţia de gazeificare.

Ca biomasă disponibilă pentru gazeificare se pot folosi reziduuri agricole, dejecţii de animale, resturi de lemn, coajă măruntă, resturi de buşteni, copaci de pădure fără valoare comercială, turbă, deşeuri menajere solide etc.

Biomasa se gazeifică mai uşor decît cărbunii, deoarece au un conţinut de volatile mai mare (70—90%) şi conţine oxigen şi apă, care contribuie la generarea substanţelor gazoase. Cu puţine excepţii, din biomasă, rezultă mai puţin de 2—3% cenuşă, în contrast cu cărbunele, care conţine 5—20% şi mai mult. De asemenea, conţinutul de sulf din biomasă este de 0,1%, comparativ cu 2—4% în cărbuni. În schimb, biomasa are un conţinut de carbon mai mic decît în cărbuni şi raportul H/C este de 1,5, în timp ce la cărbuni acest raport este aproape egal cu 1.

Aceste avantaje ale biomasei sînt parţial anulate atît din cauza umidităţii mari, care impune uscarea înaintea gazeificării, cît şi de posibilitatea de a avea la dispoziţie o cantitate mare de biomasă, pentru a nu se utiliza gazogene mici, dar cu preţuri mari. Totuşi, este posibil să se implementeze aceste instalaţii în zone cu disponibilităţi de biomasă (fabrici de prelucrarea lemnului, de cherestea, industria alimentară etc.), cu producerea simultană a energiei necesare şi, de asemenea, în zonele populate, unde deşeurile menajere solide se găsesc în cantităţi mari.

În multe cazuri, energia conţinută în biomasă nu se poate utiliza ca atare, deoarece forma biomasei este nepotrivită şi trebuie adusă într-o formă în care energia să poată fi recuperată cît mai economic. De asemenea, din motive economice, trebuie să se cunoască costul energiei în fiecare etapă a prelucrării.

Uscarea biomasei cu conţinut mare de umiditate se realizează prin evaporare cu consum de energie care depinde de tipul şi eficienţa uscătorului. Se poate folosi, în acest scop, utilajul utilizat pentru uscarea lemnului şi a biomasei agricole.

Uneori, forma fizică a biomasei nu se pretează pentru gazeificare, deoarece gazogenele în pat fix necesită bucăţi solide, relativ mari, pentru camerele de trecere a gazului, în timp ce gazogenele în pat fluidizat solicită pudre sau prafuri.

Din aceste motive, bucăţile mari de lemn se reduc la dimensiuni de circa 1 cm, cu un consum de energie sub 1%, faţă de cea conţinută în lemn. Reducerea dimensiunilor biomasei odată cu uscarea se realizează în utilajul „hot dog" folosit în industria lemnului pentru uscarea aşchiilor cu energie termică reziduală. Reducerea dimensiunilor biomasei sub 1 cm este costisitoare din punct de vedere energetic. În procedeul ECO-FUEL II se foloseşte un atac chimic blind al biomasei în timpul măcinării, care reduce energia pentru această operaţie, cu obţinerea unor fragmente cu dimensiuni de circa 200 μm. Materialul astfel măcinat, obţinut la un preţ scăzut poate fi utilizat la piroliza rapidă cu obţinerea unei cantităţi mari de olefine avantajoase din punct de vedere economic.

Spre deosebire de cărbune, densitatea în vrac a biomasei este foarte mică, ceea ce implică costuri mari pentru colectare şi transport. Pentru înlăturarea acestor inconveniente se utilizează o tehnologie de densificare, care produce „cărbune instantaneu" din deşeuri, ca: rumeguşul, coaja de copac, paiele etc. În acest procedeu biomasa se usucă pînă la un conţinut de 20% umiditate şi se presează la o presiune mare sau se prelucrează prin extrudere la peleţi, butuci sau buchete. Aceste prelucrate au o greutate specifică de 1—1,3, comparativ cu 0,4—0,6 pentru lemn, sau sînt chiar mai mici pentru alte forme de biomasă. Între peletizare şi gazeificare există un sinergism, deoarece peleţii constituie o materie primă superioară pentru gazeificare, iar gazul combustibil rezultat este eficient pentru uscare. Energia necesară pentru obţinerea peleţilor este de 1—2% din cantitatea de energie a biomasei uscate. Umiditatea biomasei trebuie îndepărtată, dar energia calorică consumată la uscare se poate recupera mai eficient prin gazeificarea sau arderea finală a peleţilor.

Toate procesele de gazeificare şi de ardere a biomasei implică piroliza ca o primă etapă necesară în ardere.

În piroliza lentă sau cu bucăţi mari de biomasă, se obţine o cantitate mare de mangal, care se gazeifică la o încălzire mai rapidă. În acest proces, celuloza se transformă, în mare măsură, într-un gaz cu conţinut mare de olefine, care se pot chimiza. Cele trei componente principale ale biomasei (celuloza, hemiceluloza şi lignina) prin piroliză nu produc numai gaz dar şi produse solide (mangal). De exemplu, reacţia de echilibru a biomasei uscate la temperatura de 1100°C este:

$$CH_{1,4}O_{0,6} \rightleftharpoons 0{,}7\ H_2 + 0{,}6\ CO + 0{,}4\ C\ (solid)$$

în care $CH_{1,4}O_{0,6}$ este o formulă reprezentativă pentru biomasa şi mangalul solid format, care conţine o parte importantă din energia biomasei.

Dacă gazul obţinut prin gazeificarea biomasei este utilizat pentru încălzire (circuit închis), nu se pune în mod deosebit problema purificării. Dacă gazul rezultat se distribuie prin reţeaua de conducte sau se foloseşte ca materie primă pentru sinteze chimice, el se supune purificării pentru eliminarea uleiului, gudronului şi hidrocarburilor superioare cu ajutorul unor utilaje economice.

Gazul primar conţine 5% gr. din uleiurile oxigenate şi vapori de gudron. Uleiul se spală prin stropire sau cu apă într-un scruber, după care urmează îndepărtarea apei şi, eventual, o separare electrostatică a particulelor solide, în funcţie de utilizarea finală. Dacă gazul se foloseşte pentru încălzit, acest tratament este, în general, suficient. Dacă gazul se foloseşte pentru sinteză (metan, metanol, amoniac, benzină sintetică etc.), este necesară o purificare mai avansată pentru îndepărtarea hidrocarburilor şi, eventual, a urmelor de sulf, care pot dezactiva catalizatorii. De asemenea, raportul C/H din gaz trebuie corectat la o valoare corespunzătoare proceselor chimice în care se utilizează. În acest scop se pot aplica procese de hidrogenare, reformare şi separare criogenică.

Instalații de gazeificare pentru obținerea de combustibili sau gaz de sinteză

Moore-Canada of Richmond (Columbia Britanică) a proiectat un reactor cu pat în mișcare pentru obținerea unui gaz cu putere calorifică scăzută folosind ca materie primă resturi de lemn cu 40—50% umiditate [6, 7]. Ca mediu de oxidare se folosește un amestec de aer și vapori de apă. Din cauza conținutului mare de azot, gazul brut se utilizează numai pentru ars. Prin adăugarea de vapori de apă suplimentar crește atît conținutul de hidrogen de la 8—10 la 18—22%, cît și cel de CO. Acest gaz după purificare prin metodele convenționale se poate utiliza pentru sinteza metanolului [6, 7].

Union Carbide a realizat un procedeu de gazeificare a deșeurilor menajere în pat mobil numit Purox [8]. În acest procedeu, oxigenul în contracurent reacționează cu reziduurile urbane împinse de jos în sus. Gazul brut rezultat care iese pe la vîrful gazogenului la temperatura de 200°C, conține o mare cantitate de umiditate și se supune purificării. Analiza gazului uscat obținut prin procedeul Moore și Purox se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA COMPARATIVĂ A GAZULUI BRUT

Compoziția gazului brut uscat, % vol	Procedeul	
	Moore-Canada (deșeuri de lemn)	Union Carbide Purox (deșeuri menajere solide)
H_2	18,3	26,0
CO	22,8	40,0
CO_2	9,2	23,0
CH_4	2,5	5,0
Hidrocarburi	0,9	5,0*
O_2	0,5	0,5
N_2	45,8	0,5
	100,0	100,0

* Fracțiunea de hidrocarburi conține:

Acetilenă (prin diferență)	0,76
Etenă	2,01
Etan	0,25
Propenă	0,34
Propan	0,04
Butenă	0,34
Butan	0,17
Pentani	1,09
	5,0

Battelle—The Pacific Northwest Laboratories a elaborat un procedeu la scară-pilot pentru oxidarea parțială a reziduurilor urbane și a așchiilor de lemn. Oxidarea are loc în prezența vaporilor de apă. Rezultatele sînt similare cu cele obținute prin procedeul Moore [6, 7].

Alberta Industrial Development Ltd. a proiectat un gazogen numit Termex pentru gazeificarea a 500 t lemn uscat/zi. Instalația este proiectată pentru a produce un gaz combustibil cu putere calorică scăzută și, după caz, mangal [6, 7].

În tabelul 3 se prezintă comparativ tipurile de reactoare pentru gazeificarea biomasei după cele patru procedee menționate [7].

U. S. Bureau of Mine convertește resturile de lemn la ulei la o temperatură de 350°C și la o presiune de 210 bari [7].

Firma Copeland construiește reactoare cu strat fluidizat pentru incinerarea substanțelor organice din apele reziduale rezultate din industria celulozei. Într-o instalație din S.U.A. se incinerează un amestec de lemn cu deșeuri menajere solide dar aceasta se poate adapta și pentru obținerea gazului de sinteză [7].

Forest Fuels Manufacturing utilizează gazele combustibile rezultate de la gazeificarea lemnului pentru încălzitul furnalelor [10].

Mitre Corp. gazeifică lemnul obținînd un gaz combustibil cu Btu scăzut [9].

Wright Malta a construit o instalație-pilot de gazeificare a biomasei la temperatura de 610—670°C și la presiunea de 21 bari. Se obține o conversie a lemnului la gaz de sinteză de 95%. Gazul este format din 1% CO, 25% CO_2, 20% H_2, 18% CH_4, 8% C_2H_6 și hidrocarburi superioare [9].

Firma Saskatchewan a realizat încă din anul 1979 o instalație demonstrativă pentru gazeificarea lemnului [10].

Grupul Creuzot Loire lucra la trei proiecte de gazeificare a lemnului. Primul, în colaborare cu Cemagref, constă dintr-un generator de gaz în strat fix și cu piston, pentru obținerea unui gaz sărac pentru alimentarea motoarelor Diesel. Al doilea proiect, tot în colaborare cu Cemagref, constă dintr-un gaz în suspensie cu „ciclon", adoptat, mai ales, pentru gazeificarea rumegușului și paielor. Al treilea proiect, finanțat de Piața Comună, în concurență cu firma Lurgi, se referă la gazeificarea cu oxigen a 100 t/zi lemn, cu funcționarea generatorului la presi-

Tabelul 3

TIPURI DE REACTOARE PENTRU GAZEIFICAREA BIOMASEI

	Moore semiindustrial	Moore industrial	Union Carbide Purox	Battelle Pilot	Alberta Thermex (semiindustrial)
Tipul reactorului (strat)	mobil	mobil	mobil	mobil	fluidizat
Materia primă	resturi de lemn	resturi de lemn	deșeuri menajere	lemn	resturi de lemn
Forma de alimentare	talaș	talaș	talaș	așchii	rumeguș
Aer/oxigen	aer	aer	oxigen	aer	aer
Viteza de alimentare (material uscat), kg/h	680	2 270	6 350	725	1 800
Diametrul, mm	1 676	2 896	3 658	914	313
Viteza masei, kg/h.cm²	4,5	5	8,6	9,85	5,63
Temperatura în blaz, °C	1 250	1 250	1 640	—	—
Forma cenușii	granulară	granulară	topitură	—	—

nea de 10 bari, cu obținerea unui gaz de sinteză pt pentru sinteze chimice [11].

La Smethwisch (S.U.A.) există o instalație-pilot, care utilizează un procedeu de gazeificare cu strat fluidizat în două trepte, competitiv cu procedeele de gazeificare a cărbunelui [11].

În Noua Zeelandă se aplică gazeificarea lemnului cu oxigen pentru obținerea unui gaz de sinteză apt pentru obținerea metanolului [12].

Obținerea directă din biomasă a metanului și metanolului

Se fac cercetări pentru obținerea directă a metanului și metanolului în prezența unor catalizatori adecvați. Pacific Northwest Laborator (S.U.A.) a întreprins cercetări pentru obținerea unor catalizatori în vederea gazeificării lemnului direct la metan sau metanol [13, 14].

Pentru obținerea directă a metanului, s-au propus catalizatori pe bază de carbonați alcalini — nichel sau oxid de nichel pe suport de alumină, de silicagel sau de aluminosilice. Ultimul catalizator este cel mai activ. Nichelul este catalizatorul de metanare, iar suportul — aluminosilicea — joacă rol de catalizator de cracare a compușilor organici condensabili [14]. Pentru obținerea de randamente optime se lucrează la presiunea de 10 bari, într-un reactor în strat fluidizat în care se introduc resturi de lemn sub formă de așchii uscate pînă la o umiditate de 10%. În zona de reacție sînt țevi prin care circulă gazele de combustie pentru menținerea temperaturii de reacție. Se obține un gaz brut format din CH_4, CO_2, CO, H_2 și vapori de apă cu reziduuri de mangal. Mangalul și gudroanele formate se utilizează drept combustibil pentru furnizarea căldurii necesare gazeificării, pentru uscarea lemnului și pentru generarea vaporilor de apă din fierbător. Pentru transformarea CO și CO_2 din gazul brut în metan, acesta se comprimă și se convertește pentru corectarea raportului H : CO și CO_2, într-un metanator primar, la raportul optim H : CO de 3 : 1. Gazul rezultat se răcește și o parte se reciclează la reactorul de metanare, pentru a se amesteca cu gazul de conversie; din gazul rămas, prin metodele cunoscute, se separă urmele de CO_2. Gazul purificat (metan) cu mai puțin de 0,1% CO_2 este comprimat, uscat și livrat [13]. Gazul brut trebuie purificat înainte de metanare de urmele de H_2S, pentru protejarea catalizatorilor pe bază de nichel.

În figura 2 se prezintă schema-bloc de obținere a metanului prin gazeificarea catalitică a lemnului.

Gazogenele au formă cilindrică, cu raportul $H/D \cong 3$, au țevi din oțel RA—533 sau Incoloy 800 H, pentru agentul termic în stratul fluidizat de mangal și catalizator. Metanolul se poate obține într-o singură treaptă, la temperatura de 750—850°C și presiunea atmosferică, prin gazeificarea cu vapori de apă în prezență de catalizatori pe bază de nichel. Se obțin 0,6 kg metanol/kg lemn uscat. Cantitatea de gaze crește odată cu ridicarea temperaturii (maximul este de 850°C). Se preferă să se lucreze la presiunea atmosferică, deoarece prin creșterea presiunii se favorizează formarea metanului cît și pentru a se reduce costurile de comprimare a acestuia. Reacția este puternic endotermică [13, 14]. În figura 3 se prezintă schema-bloc de obținere a metanolului prin gazeificarea catalitică a lemnului.

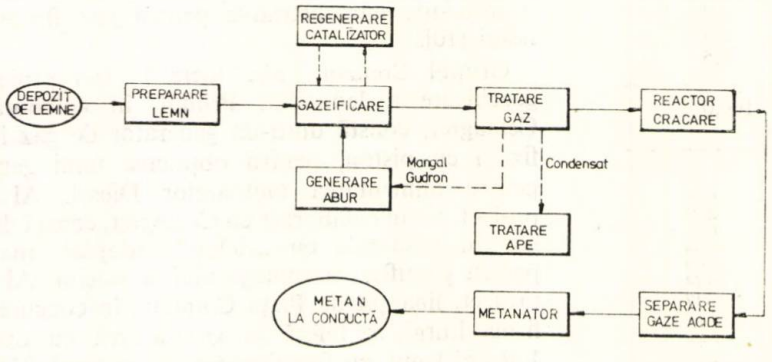


Fig. 2. Schema-bloc de obținere a metanului prin gazeificarea catalitică a lemnului.

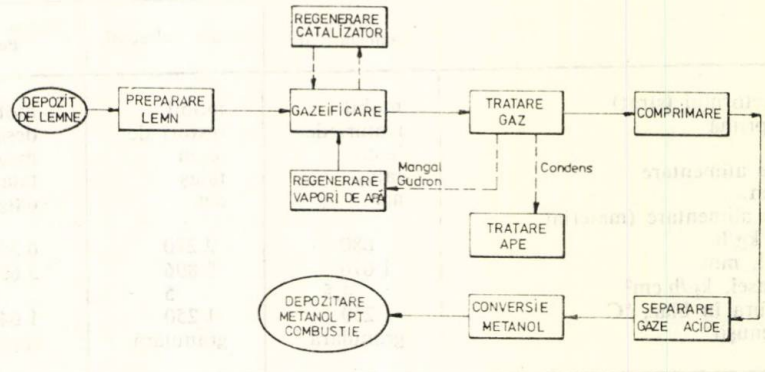


Fig. 3. Schema-bloc de obținere a metanolului prin gazeificarea catalitică a lemnului.

S-a elaborat un concept nou de fabricare a metanolului într-o instalație hibridă, biomasă — metan.

Gazul de sinteză din biomasă este sărac în hidrogen și creșterea suplimentară a acestuia necesită o prelucrare ulterioară, în timp ce gazul de sinteză obținut prin conversia metanului este bogat în hidrogen. Prin amestecarea celor două gaze de sinteză din biomasă (cel mult 30%) cu cel obținut prin conversia metanului s-ar putea obține un gaz de sinteză cu un raport H : CO de 2 : 1 apt pentru sinteza metanolului [4].

Aspecte economice

Gazeificarea biomasei alături de cărbuni constituie o alternativă pentru suplimentarea surselor de materii prime și combustibili tradiționali pe bază de hidrocarburi, în condițiile în care aceștia se epuizează sau devin mai scumpi.

Gazul obținut se poate utiliza în scopuri energetice, la încălzirea locuințelor din așezările urbane și materie primă pentru industria chimică, ca, de exemplu, sinteza metanolului, oxoalcoolilor, amoniacului, hidrocarburilor Fischer—Tropsch și a multor altor produse.

Gazogenele cu aer sînt simple, robuste și ieftine, dar prezintă dezavantajul că puterea calorifică a gazului obținut este redusă din cauza conținutului mare de azot și, deci, este neeconomic de transportat la diverși consumatori. Poate fi utilizat pentru scopuri energetice locale, ca, de exemplu, pentru alimentarea motoarelor și generatoarelor electrice.

La gazeificarea cu oxigen se obține un gaz cu putere calorifică medie, care poate fi distribuit pe conducte și utilizat pentru sinteze în industria chimică, la fabricarea diverselor substanțe chimice și a combustibililor sintetici, sau direct în scopuri energetice.

Gazogenele cu oxigen se pot adapta pentru folosirea materialelor recuperabile solide urbane, a resturilor de lemn etc. Prezintă dezavantajul că necesită ca anexă instalații sau surse apropiate de oxigen, ceea ce ridică prețul gazeificării.

Cercetările pentru hidrogazeificarea biomasei, mai ales pentru obținerea metanului, cu adaos de H_2 sau CO sînt încă în fază de experimentare.

Gazogenele pirolitice nu sînt încă puse la punct, comparativ cu cele cu oxigen, și se cercetează în continuare perfecționarea lor.

Prin procese de piroliză rapidă se obțin în cantitate mare olefine, care pot fi transformate în alcooli sau benzină sintetică.

Se fac cercetări pentru realizarea de sisteme electrolitice / gazeificare, prin care biomasa generează hidrogen și oxigen pe cale electrolitică. Oxigenul se consumă în timpul gazeificării, iar hidrogenul mărește raportul H/C. De asemenea, se cercetează utilizarea pirolizei solare rapide la gazeificare, în care căldura este furnizată de colectorii solari [1].

Gazeificarea lemnului cu vapori de apă în prezența catalizatorilor, pentru obținerea unui gaz bogat în metan sau pentru sinteza directă a metanolului, este fezabilă din punct de vedere tehnic. Catalizatorii, de exemplu, cei pe bază de nichel pe suport, s-au dovedit activi atît pentru obținerea metanului, cît și a metanolului.

Gazeificarea catalitică prezintă, comparativ cu celelalte procedee de gazeificare, avantajul că nu necesită oxigen pentru sinteza metanului sau metanolului. Se obține o cantitate neglijabilă de gudroane și substanțe organice, care se separă într-o instalație simplă; randamentele și eficiența sînt mai mari decît cele obținute prin gazeificarea convențională; investițiile sînt mai mici (dispar utilajele pentru purificarea gazului, de metanare și pentru sinteza metanolului). Ca produse secundare se formează, în special, mangal.

În literatură sînt publicate date, uneori contradictorii, în legătură cu gazeificarea biomasei [1, 9, 13]. Astfel, costurile estimative pentru o instalație de metanol care prelucrează 2000 t/zi lemn uscat ar reprezenta circa 120 830 mii dolari la prețurile din anul 1981, din care cele mai mari costuri se raportau la depozitarea, manipularea, uscarea și gazeificarea lemnului [13].

Amoniacul se poate obține prin gazeificarea biomasei cu o eficiență de conversie de 1,7—2 t biomasă amoniac. La un preț al lemnului de 20—45 dolari/t, prețul amoniacului se situa între 120 și 300 dolari/t [1].

Gazul de sinteză obținut prin gazeificarea biomasei conține puțin sulf și se pretează, fără o purificare suplimentară, pentru sinteze Fischer—Tropsch, mai ales că s-au elaborat catalizatori rezistenți la sulf [1], precum și în multe alte sectoare, cum ar fi: industria sticlei și cristalului, industria metalurgică fină ș.a.m.d.

Firma Mobil a estimat că obținerea benzinei sintetice din biomasă, via metanol, se ridică la 95,2—126 dolari/t [1].

În prezent, în multe țări, printre care S.U.A., Canada, Franța, Brazilia [15] și Noua Zeelandă [12], se dezvoltă tehnologii de obținere a metanolului din lemn. Canada are un program de folosire a resurselor forestiere drept combustibili și materie primă pentru chimie [14].

Deși, în prezent, combustibilii obținuți prin conversia biomasei nu sînt, încă, competitivi cu cei obținuți, la prețurile actuale din hidrocarburi naturale, se apreciază, că, în viitor, ei vor deveni rentabili dacă se va folosi lemnul, a cărui dezvoltare să fie accelerată cu ajutorul unor substanțe chimice sau prin manipulări genetice [17].

Bibliografie

1. * * * Actualités Chimie, nr. 1577, 16 iun. 1976, p. 83.
2. COCIAȘU, C.—A. și COROBEA, M. Rev. Chim. (București), 36, nr. 2, 1985, p. 93.
3. * * * Raportul Comisiei Tehnice O.N.U. pentru folosirea biomasei, New York, ed. 1980; Geneva, oct. 1980.
4. REED, T. B. Raport Solar Energy Research Institute/TR 33—239, 1.
5. CÎRLOGANU, C.. „Introducere în ingineria reactoarelor chimice, Ed. Tehnică (București), 1980, p. 239.
6. HOKANSON, A. E. și KATZEN, R., C.E.P. ian. 1978, p. 67.
7. PAUL, J. K. (ed.) „Methanol Technology and Application in Motor Fuels", Noyes Data Corporation, Menlo Park, 1978.
8. ANDERSON, J. E. Brevet S.U.A., nr. 3 729 298, 1973.
9. BERRY, R. J. Chem. Eng., 87, nr. 8, 1980, p. 79.
10. * * * Informations Chimie, nr. 222, 1982, p. 66.
11. * * * E.C.N., nr. 1035, mai 1982, p. 22.
12. EARL, W. B., C. A. 92, 1980, 41.252 b.
13. MUDGE, L. K., MITCHELL, D. H., WEBER, S. L., SEALOCK, L. L. Jr. și ROBERTS, R. J., The 12-th. Biomass Thermoconversion Contractor's Meeting, Washington, DC. 18—19 mart. 1981.
14. MITCHELL, D. H., MUDGE, L. K., ROBERTS, R. J., WEBER, S. L. și SEALOCK L. J. jr. Chem. Eng. Progress, 76, nr. 9, 1980, p. 53.
15. * * * The Journal of Commerce, 2 febr. 1981, p. 9.
16. * * * Informbrief Research and Technology (R.F.G.), nr. 196, 1981, p. 8.
17. COCIAȘU, C-A. Rev. Economică, nr. 33, 16 aug. 1985, p. 11.

Intrat în redacție: 6.V.1986

CARMEN BECUŞ
DAN ŞANDRU
SEVER ŞERBAN

Sinteza acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil

C. Z. 547.391.1'11

Sinteza acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil are loc prin esterificarea directă a acidului acrilic cu epiclorhidrină, în prezența unui catalizator de reacție, format dintr-un amestec de tripropilamină 0,2% și CrO_3 0,15%, și în prezența fenotiazinei, un inhibitor de polimerizare. Reacția are loc la temperatura de 95 °C, sub reflux total. Sinteza are loc cu un mic exces de epiclorhidrină. Din reacție, rezultă acrilatul de 3-clor-2-hidroxipropil cu un randament de 97,8%.

The synthesis of 3-chlorine-2-hydroxypropyl is based on the direct esterification of the acrylic acid with epichlorhydrin, in the presence of a reaction catalyst — a mixture of tripropylamine 0.2% and 0.15% CrO_3 — and of phenothiazine, a polymerization inhibitor. The reaction takes place at 95 °C under a total reflux. By this synthesis, excess epychlorhydrin is obtained. A 97.8% yield of 3-chlorine-2-hydroxypropyl is obtained.

Синтез 3-хлор-2-гидроксипропилакрилата протекает через прямую эфиризацию акриловой кислоты с эпихлоргидрином, в присутствии катализатора, представляющего собой смесь трипропиламина 0,2% и CrO_3 0,15%, и фенотиазина как ингибитора полимеризации. Реакция протекает при температуре 95°C, при кипении. Применяется небольшой избыток эпихлоргидрина. В реакции образуется 3-хлор-2-гидроксипропилакрилат с выходом 97,8%.

Acrilatul de 3-clor-2-hidroxipropil (ACHP), avînd formula chimică:

$$CH_2=CH-COO-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl$$

reprezintă un monomer cu proprietăți reticulante și, deci, cu multiple posibilități de utilizare prin copolimerizare cu alți monomeri acrilici sau vinilici (acrilonitril, stiren, acetat de vinil etc.) la obținerea de adezivi, lacuri, vopsele etc. În cadrul institutului nostru a fost experimentat la obținerea de cauciuc acrilic.

Sinteza ACHP se încadrează în ecuația generală a reacției între un acid monocarboxilic nesaturat cu o dublă legătură și un component epoxidic, în prezența unui catalizator de reacție și a unui inhibitor de polimerizare, prin care, în general, se pot sintetiza esteri beta-hidroxi-alchilici sau glicidilici [1].

Drept catalizatori de reacție, literatura de specialitate indică baze organice [2—5], compuși cu sulf [6, 7], compuși ai Fe^{3+} sau Cr^{6+} [8, 9], iar ca inhibitori de polimerizare hidrochinona, eterul metilic al hidrochinonei, fenotiazină [4, 7].

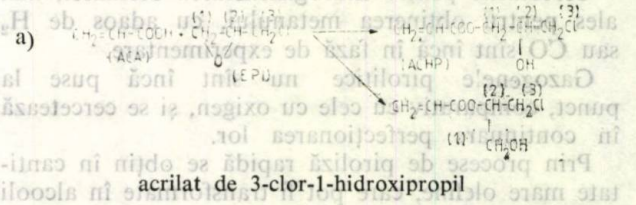
Reacția decurge la temperatura de 50—110°C [2, 4, 7].

Ing. CARMEN BECUȘ, ing. DAN ȘANDRU, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice—Mediaș
Ing. SEVER ȘERBAN, Institutul Central de Chimie—București.

În cazul concret al ACHP, reactanții sînt: acidul acrilic (ACA) și epiclorhidrina (EPI), sinteza decurgînd printr-o reacție de esterificare, în prezența unui catalizator de reacție și inhibitor de polimerizare.

Au loc următoarele reacții:

a)



acrilat de 3-clor-1-hidroxipropil

b)

$$CH_2-CH-CH_2Cl + H_2O \longrightarrow$$

(EPI)

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl \qquad (2)$$

glicerolclorhidrina

c)

$$CH_2=CH-COO-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl \longrightarrow$$

(ACHP)

$$\longrightarrow CH_2=CH-COO-CH_2-CH-CH_2 \quad -HCl$$

AG

(3)

În funcție de locul de rupere a inelului epoxidic al epiclorhidrinei și, respectiv, de adiție a radicalului acid la carbonul C (1) sau C(2), din reacția principală (a) rezultă un amestec de 2 izomeri: acrilat de 3-clor-2-hidroxipropil și acrilat de 3-clor-1-hidroxipropil, acesta din urmă în cantități mici în condițiile de reacție [10]. Reacția (b) are loc cînd materiile prime conțin apă [8]. Reacția (c) are loc, practic, în toate cazurile de sinteză a ACHP, cînd conversia acidului acrilic depășește valoarea de 70%, întrucît ACHP reprezintă intermediarul de sinteză a acrilatului de glicidil (AG).

Reacția principală (a) este exotermă [10].

Partea experimentală

Cercetarea privind sinteza ACHP s-a desfășurat în 2 etape:

I. În prima etapă, de experimentări preliminare, s-a selectat tipul catalizatorului de reacție și inhibitorul de polimerizare și s-a stabilit modul de lucru în desfășurarea sintezei ACHP.

II. În etapa a doua, s-a efectuat studiul variației parametrilor principali ce influențează reacția de sinteză ACHP, stabilindu-se valori optime pentru acești parametri, prin care se realizează conversii ridicate ale materiilor prime, randamente ridicate de ACHP și cantități minime de produși secundari.

1. Experimentări preliminare

În vederea selectării tipului de catalizator pentru sinteza ACHP, s-a testat activitatea catalitică a unui număr de 6 substanțe unitare și 3 amestecuri, în condiții constante de sinteză. Rezultatele exprimate prin conversia acidului acrilic (ACA) și randamentul ACHP sînt redate în tabelul 1.

Din tabelul 1 rezultă că utilizarea aminelor, a sării cuaternare de amoniu și a tioureei conduce la conversii mai mici ale ACA (exp. 1—3 și 6) și, implicit, la randamente corespunzătoare mai mici ale ACHP. Utilizarea CrO_3, $FeCl_3$ sau a amestecului $FeCl_3 + CrO_3$ (exp. 4, 5 și 7), duce la conversii și randamente ridicate, dar reacția de sinteză decurge violent, cu depășiri mari de temperatură (pînă la 150—160°C), fiind foarte greu de controlat.

Rezultatele cele mai bune se obțin în cazul utilizării unui amestec de amină + CrO_3 (exp. 8 și 9). Și în acest caz, reacția este puternică, atingîndu-se temperaturi de 120°C, dar ea va putea fi mai bine controlată prin mărirea cantității de amină peste 0,5% și micșorare de CrO_3 sub 0,5%, după cum se va vedea în studiul parametrilor principali.

S-a ales catalizatorul compus din tripropilamină + CrO_3.

În ceea ce privește selectarea inhibitorului de polimerizare, s-a experimentat, în condiții constante de sinteză, activitatea următoarelor substanțe: hidrochinonă; eterul metilic al hidrochinonei; fenotiazină și N-fenil-alfa-naftilamină

S-a constatat că toți cei patru inhibitori s-au comportat la fel de bine, asigurînd o bună stabilitate a produsului de sinteză. Din considerente economice, s-a ales fenotiazina, un produs indigen.

O concentrație de 1% fenotiazină/ACA asigură o bună stabilitate a ACHP brut de sinteză, timp de minimum 30 de zile.

Ca mod de lucru, sinteza ACHP decurge sub reflux total. Modul de introducere a reactanților în sistem are importanță prin prisma reacției secundare de formare a acrilatului de glicidil.

Practic, s-a constatat că cea mai eficientă este dozarea în timp de 30 min a epiclorhidrinei peste amestecul ACA + catalizator + inhibitor preîncălzit aproape de temperatura de reacție; celelalte modalități de introducere a reactanților duc la formare de AG în proporție de peste 5% în sinteză, sau duc la reacții violente, greu de controlat.

Aceste condiții de lucru determinate preliminar au fost menținute constante în studiul parametrilor principali de reacție.

2. Studiul variației parametrilor principali de sinteză a ACHP.

Stabilirea valorilor optime ale parametrilor

Experimentările preliminare au demonstrat că parametrii principali ce influențează sinteza ACHP sînt: concentrația catalizatorului; temperatura de reacție; raportul molar al reactanților și durata reacției (este dependentă de ceilalți trei parametri).

Tabelul 1

SELECTAREA TIPULUI DE CATALIZATOR

Nr. exp.	Catalizator		Conversie ACA, %	Randament, ACHP, %	Observații
	tipul	concentrație %/ACA			
1	Trietilenamină (TEA)	1	69,85	66,98	—
2	Tripropilamină (TPA)	1	68,44	66,53	—
3	Clorură de tetraetilamoniu	1	78,10	75,40	—
4	CrO_3	1	99,51	98,30	reacție foarte violentă
5	$FeCl_3$	1	92,82	91,20	reacție foarte violentă
6	Tiouree	1	75,00	70,80	—
7	$FeCl_3 + CrO_3$	0,5+0,5	97,70	96,10	reacție foarte violentă
8	TEA + CrO_3	0,5+0,5	98,80	97,8	reacție puternică
9	TPA + CrO_3	0,5+0,5	98,56	97,74	reacție puternică

S-a studiat influenţa fiecăruia dintre aceşti parametri asupra desfăşurării sintezei, asupra conversiei materiilor prime şi a randamentului în ACHP.

Catalizatorul utilizat în sinteza ACHP este un amestec de tripropilamină şi CrO_3.

Domeniul de variaţie a tripropilaminei este 0,5—6% raportat la ACA, celelalte condiţii şi parametri (concentraţia CrO_3, raport molar EPI/ACA, tempe-

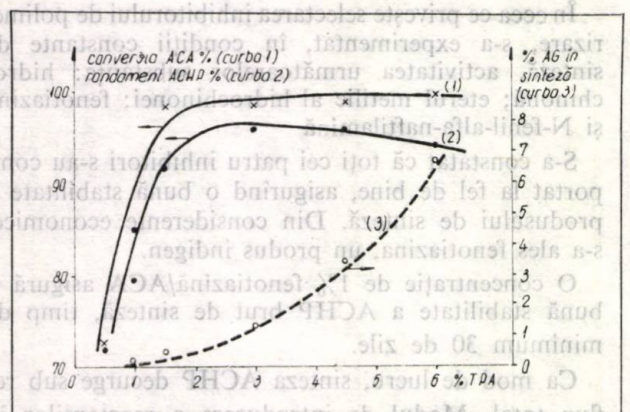


Fig. 1. Variaţia concentraţiei de tripropilamină.

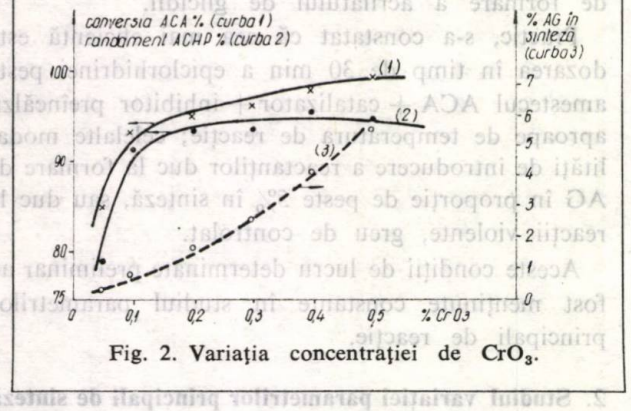


Fig. 2. Variaţia concentraţiei de CrO_3.

ratura de reacţie, durata reacţiei) fiind menţinute la valori constante.

Rezultatele sînt prezentate în figura 1. S-a urmărit variaţia conversiei ACA, a randamentului în ACHP, paralel cu cantitatea de produs secundar AG prezent în produsul brut de sinteză.

În ceea ce priveşte concentraţia CrO_3, din experimentările preliminare s-a dedus că aceasta trebuie să fie la valori sub 0,5% raportat la ACA, pentru ca reacţia să decurgă în condiţii controlabile; aşadar, s-a studiat influenţa concentraţiei CrO_3 în domeniul 0,05—0,5% raportat la ACA, menţinînd restul condiţiilor şi parametrilor (concentraţie TPA, raportul molar EPO/ACA, temperatura reacţiei, durata reacţiei. la valori constante. S-a urmărit influenţa concentraţiei CrO_3 asupra conversiei ACA, a randamentului ACHP, precum şi asupra cantităţii de produs secundar AG prezent în produsul brut de sinteză. Rezultatele sînt prezentate în figura 2.

Variaţia temperaturii de reacţie s-a experimentat în domeniul 60—110°C, urmărindu-se, de asemenea, influenţa acestui parametru asupra conversiei ACA, a randamentului ACHP şi a formării de produs secundar AG, după cum se observă din tabelul 2.

În ceea ce priveşte raportul molar al reactanţilor EPI/ACA, sinteza ACHP poate decurge cu excesul unuia din cei doi reactanţi [2, 3, 7], sau la raport echimolecular [8]. Cercetarea a dovedit că sintezele cu exces de ACA au decurs cu randamente mai slabe. Utilizînd aceeaşi valoare a excesului — o dată de ACA, şi o dată de EPI — randamentele ACHP au fost cu circa 5% mai slabe, după cum urmează:

— raport molar EPI/ACA = 1,4/1 — randament ACHP = 90—91%;

— raport molar ACA/EPI = 1,4/1 — randament ACHP = 85—86%.

Utilizarea ACA în exces mai prezintă dezavantaje şi în operaţia ulterioară de distilare, fiind mai vulnerabil la polimerizare comparativ cu epiclorhidrina şi necesitînd pentru separarea din produsul brut de sinteză o coloană de 5—6 TT, în timp ce excesul de epiclorhidrină poate fi îndepărtat printr-o operaţie de distilare simplă fără coloană.

Aşadar, este recomandabil să se utilizeze epiclorhidrina în exces. S-a observat că la un raport molar EPI/ACA = 3/1, randamentul ACHP are valori mici, circa 34%, formîndu-se preferenţial produsul secundar AG, cu cît excesul de epiclorhidrină este mai mare.

În sinteza ACHP este recomandabil să se lucreze cu excese mai mici de epiclorhidrină, fapt ce a determinat studiul variaţiei acestui parametru într-un domeniu mai limitat: EPI/ACA = 1/1—2/1, urmărindu-se influenţa asupra conversiei ACA, a randamentului ACHP şi a cantităţii de AG format. Aceste rezultate sînt prezentate în tabelul 3.

Pentru stabilirea valorilor optime ale parametrilor din figura 1 se observă că conversia ACA şi randamentul ACHP prezintă creşteri semnificative, odată cu creşterea concentraţiei de TPA, pînă la valori de circa 2% (curba *1* şi *2*); mărirea, în continuare, a concentraţiei TPA peste 2% duce la creşteri nesem-

Tabelul 2

INFLUENŢA TEMPERATURII DE REACŢIE

Temperatura de reacţie, °C	60	70	80	90	95	100	110
Conversie ACA, %	32,5	50,80	78,2	94,1	98,1	98,3	99,3
Randament ACHP, %	32,5	50,80	75,3	93,1	96,2	96,06	93,4
AG în sinteză, %	—	—	—	0,7	1,3	3,8	4,8

Tabelul 3

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR EPI/ACA

Raport molar EPI/ACA	1/1	1,25/1	1,5/1	1,7/1	2/1
Conversia ACA, %	98,5	99,6	99,8	99,1	99,8
Randament ACHP, %	96,2	93,7	83,7	75,3	6,6
AG în sinteză, %	0,7	2,8	4,9	7,32	10,7

nificative ale conversiei ACA (curba *1*), la scăderi ușoare ale randamentului ACHP, cu circa 3% (curba *2*), favorizînd, în schimb, mărirea cantității de produs secundar AG (curba *3*) pînă la 6—7% în produsul brut de sinteză. O cantitate de peste 2% AG în produsul brut determină dificultăți la separare, AG fiind un produs foarte ușor polimerizabil și necesitînd condiții mai deosebite de separare.

Avînd în vedere aceste considerații, s-a stabilit pentru TPA o concentrație de 2% raportată la ACA, ca fiind optimă în sinteza ACHP, realizîndu-se conversii și randamente ACHP ridicate (circa 95%) și cantități relativ scăzute de AG (sub 1%).

Aceleași fenomene se pot observa și în cazul variației concentrației CrO_3 — în figura 2. În jurul valorii de 0,2% CrO_3, conversia ACA și randamentul ACHP prezintă valori ridicate (peste 90%) (curba *1* și *2*) iar AG este în cantități mici (sub 2%). La concentrații ale CrO_3 peste 0,2%, conversia ACA crește nesemnificativ, randamentul ACHP începe să scadă, formîndu-se cantități crescînde de AG (curba *3*).

S-a considerat că valoarea 0,15% CrO_3 este optimă în acest sens. La concentrații de 0,4—0,5% CrO_3, reacția devine violentă și greu de stăpînit.

În ceea ce privește temperatura de reacție (tabelul 2), nu este recomandabil a se lucra peste 110°C, deoarece apar germeni de polimeri în produs. Conversia ACA crește odată cu temperatura, la fel randamentul ACHP, pînă la circa 95—100°C, după care randamentul ACHP scade, formîndu-se cantități crescînde de AG.

S-a considerat optimă valoarea de 95°C a temperaturii de reacție.

Din tabelul 3 se observă că la raport echimolecular se înregistrează valorile cele mai ridicate ale randamentului ACHP și cantități minime de AG, la conversii ridicate ale ACA. Mărirea excesului de epiclorhidrină defavorizează randamentul ACHP, în favoarea AG, care se mărește. S-a ales optim raportul molar EPI/ACA = 1,1/1, deci un ușor exces de epiclorhidrină, atît cît să permită o conversie, practic totală, a acidului acrilic. În aceste condiții, se asigură un randament ACHP de circa 96% și AG sub 1,5% în produs.

Avînd stabilite valorile optime pentru concentrația catalizatorului, raportul molar EPI/ACA și temperatura de reacție, s-a putut determina și durata optimă a reacției de sinteză a ACHP.

S-a menționat că timpul de reacție este compus din: durata dozării epiclorhidrinei peste amestecul de reactanți (30 min) urmată de durata perfectării reacției.

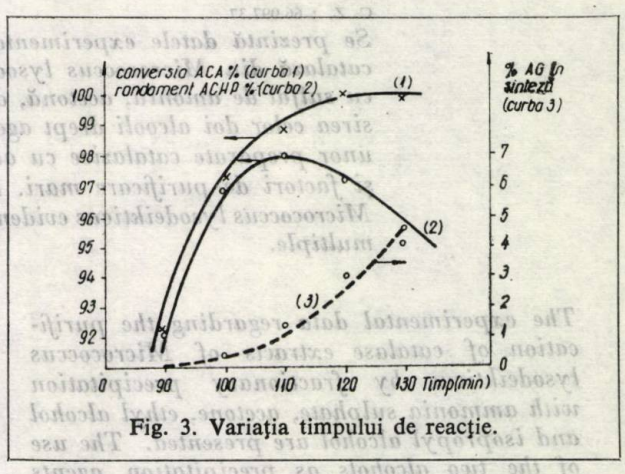


Fig. 3. Variația timpului de reacție.

S-a urmărit influența timpului de reacție asupra conversiei ACA, randamentului ACHP și cantității de AG, în condițiile optime stabilite anterior pentru ceilalți parametri (fig. 3). Din figura 3 se observă că conversia ACA crește în timp (curba 1), randamentul ACHP crește pînă la o durată de circa 110 min (curba 2) după care scade, în favoarea formării de *AG* (curba 3).

S-a stabilit ca durată optimă de reacție valoarea de 110 min.

II. Concluzii

Studiul a permis stabilirea unei metode de sinteză a ACHP, prin esterificarea acidului acrilic cu epiclorhidrină, avînd performanțe ridicate în ceea ce privește conversia materiilor prime (99,3% ACA) și a randamentului în produsul dorit, ACHP (97,8%).

Compoziția produsului brut de sinteză (90,8% ACHP) permite obținerea unui produs finit de concentrație medie 97%, cu un randament global mediu de 87%. S-a reușit stabilirea unei tehnologii simple de obținere a ACHP, realizîndu-se performanțe ridicate, atît tehnologice într-o instalație simplă ușor de exploatat, cît și economice, bazate pe randamente ridicate, cu materii prime existente în țară.

Bibliografie

1 YOSHINO, M. și SHIBATA, M., Nippon Oils Fets Co, Japonia, Yukakagu 15, nr. 11, 1966, p. 573, C.A. 1967, 66, 46073.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 3314905, 1967.
3. OPREA, S., DUMITRIU, E. și ȘTEFĂNEL L., Revue de Chimie, 25, nr. 7, 1980, p. 1039.
4. * * * Brevet Japonia nr. 7039244, 1970; C.A. 1971, 74, 142.673.
5. * * * Brevet R.F.G. nr. 2702660, 1977.
6. * * * Brevet Japonia, nr. 7311083, 1973; C.A. 1973, 79, 43039.
7. * * * Brevet Japonia 7300524, 1973; C.A. 1973, 79, 136970.
8. STEPANOV, I., Osnovn. Organ. sintez. i neftehimiia, 1974, 77, Ref. Jur. Himiia, 1975, 5 J. p. 144.
9. * * * Brevet R.F.G. nr. 1255104, 1964.
10. * * * Brevet R.S.R., nr. 84272, 1982.

Intrat în redacție: 21.I.1986

ELISABETA GHERGHEAȚĂ
MELANIA ARSENE
CARMEN SĂNDULESCU
STELIAN NICULESCU
RADU GIURCĂ

Obținerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană

III. Purificarea extractelor de catalază

C. Z. : 66.097.37

Se prezintă datele experimentale privind purificarea extractelor de catalază din Micrococcus lysodeikticus, prin precipitări fracționate cu sulfat de amoniu, acetonă, alcool etilic și alcool izopropilic. Folosirea celor doi alcooli drept agenți de precipitare a permis obținerea unor preparate catalazice cu activitate specifică de peste 46 000 UI și factori de purificare mari. Studiul electroforetic al catalazei din Micrococcus lysodeikticus evidențiază existența a trei forme moleculare multiple.

The experimental data regarding the purification of catalase extracts of Micrococcus lysodeikticus by fractionary precipitation with ammonia sulphate, acetone, ethyl alcohol and isopropyl alcohol are presented. The use of the two alcohols as precipitation agents made possible the manufacturing of some catalasic preparations with a specific activity of more than 46,000 UI and high purification factors. The electophoretic study of the catalase out of Micrococcus lysodeikticus shows the existence of three multiple molecular forms.

Приводятся экспериментальные данные по очистке экстрактов каталазы из Micrococcus lysodeikticus, путем дробного осаждения серно-кислым аммонием, ацетоном, этиловым и изопропиловым спиртами. Применение двух спиртов в качестве осадителей позволило получить каталазные препараты с удельной активностью свыше 46000 ИЕ и высокими факторами очистки. Электрофоретическое изучение каталазы из M. lysodeikticus показывает существование трех кратных молекулярных форм.

Enzimele fiind proteine a căror activitate catalitică este rezultatul păstrării nealterate a structurii macromoleculei, operațiile de separare și purificare a acestora, dintr-un extract proteic complex, impun folosirea unor tehnici deosebite. Metodele uzuale de purificare a enzimelor se bazează pe diferențele dintre proprietățile fizice ale acestora. Cel mai des folosită pentru purificarea inițială este metoda micșorării solubilității lor prin adăugarea de săruri anorganice sau de solvenți miscibili cu apa, urmată de separarea celor două faze.

Catalaza, enzimă localizată la nivelul peroxizomilor, lizozomilor și mitocondriilor, a fost obținută prin biosinteză, cu ajutorul bacteriei Gram-pozitive, *Micrococcus lysodeikticus* [1]. Extracția a fost realizată prin liza enzimatică cu lizozim [2].

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în urma studiilor de purificare a extractului de catalază prin precipitări cu săruri neutre și solvenți organici.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Extractul proteic total obținut în urma lizei enzimatice [2] a fost supus purificării prin fracționare cu diferiți agenți de precipitare.

Purificarea prin precipitare cu sulfat de amoniu

În extractul proteic brut a fost adăugat sulfatul de amoniu în cantități mici, la temperatura de 4°C, pînă la atingerea concentrației necesare primei etape de fracționare. Precipitatul a fost separat prin centrifugare, iar în supernatant concentrația de sulfat de amoniu a fost mărită, procedîndu-se ca în prima fază.

Precipitatele obținute au fost suspendate în apă distilată, dializate, timp de 24 ore, față de apă distilată, pentru îndepărtarea sulfatului de amoniu rezidual, și apoi au fost analizate din punctul de vedere al activității catalazice și al concentrației de proteină.

Centrifugările s-au făcut la 10 000 rot/min, timp de 20 min, la temperatura de 4°C.

Concentrația de sulfat de amoniu s-a stabilit folosind nomograma lui Dixon [3], care exprimă concentrația în procente de saturație.

Purificarea prin precipitare cu solvenți organici

Adăugarea în extractul proteic brut a solventului (acetonă, alcool etilic, alcool izopropilic), folosit drept agent de precipitare, a fost făcută în picătură, sub continuă agitare, pînă la concentrația necesară. Precipitatul obținut a fost separat prin centrifugare, supernatantul fiind supus unei noi etape de fracționare.

Biochim. ELISABETA GHERGHEAȚĂ, biochim. MELANIA ARSENE, biochim. CARMEN SĂNDULESCU, dr. biochim. STELIAN NICULESCU și dr. biolog RADU GIURCĂ, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Precipitatele obţinute au fost dizolvate în apă distilată şi analizate pentru activitatea catalazică şi conţinutul în proteină.

Determinarea activităţii enzimatice

Activitatea catalazică a fost determinată prin metoda Asru [4], activitatea enzimatică (*AE*) exprimîndu-se în μmoli H_2O_2/min/ml extract, iar activitatea specifică (*AS*) în μmoli H_2O_2/min/mg proteină.

Determinarea proteinei solubile

Concentraţia de proteină a fost determinată cu metoda Lowry [5]. S-a exprimat în mg proteină/ml extract.

Analiza electroforetică

Disc-electroforeza a fost realizată în gel de poliacrilamidă [6]. Colorarea gelurilor pentru evidenţierea proteinelor a fost făcută cu Amidoschwartz 10 B, iar pentru detectarea benzilor cu activitate catalazică s-a utilizat sistemul clorură ferică/fericianură de potasiu/H_2O_2 conform metodei Woodbeery [7].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Purificarea prin precipitare cu sulfat de amoniu

Purificarea cu sulfat de amoniu s-a realizat în două etape de fracţionare, şi anume între concentraţiile de 0—40% şi 40—80% saturaţie (tabelul 1). Proteina cu activitate catalazică precipitată în prima fracţiune, 0—40%, a reprezentat mai puţin de 10% din activitatea totală, avînd o activitate specifică de 2 300 UI. Cea mai mare parte a enzimei a fost regăsită în fracţiunea care precipită între 40 şi 80% saturaţie. Preparatul obţinut a prezentat o activitate specifică de peste 16 000 UI. Fracţionarea cu sulfat de amoniu a permis obţinerea unui factor de purificare de 1,42 cu un randament de recuperare de 67,10%.

Purificarea prin precipitare cu solvenţi organici

Ţinînd cont de faptul că diferiţii solvenţi, în condiţii tipice de precipitare [8], au efecte particulare asupra conformaţiei finale a proteinei [9], pentru purificarea catalazei au fost testaţi mai mulţi solvenţi, şi anume: acetonă, alcool etilic, alcool izopropilic.

Pentru evitarea denaturării ireversibile [10], precum şi pentru obţinerea unui factor de purificare avansat şi a unei recuperări maxime a catalazei, s-au realizat precipitări la diferite concentraţii de solvent.

a. Purificarea prin precipitare cu acetonă

Fracţionarea extractului proteic total a fost realizată în trei domenii de concentraţii: 0—30, 30—60 şi 60—90% (tabelul 2). S-a constatat că la concentraţii mici de acetonă (0—30%) precipită relativ multă proteină, dar cu activitate enzimatică scăzută. Analiza fracţiunii din domeniul 30—60% a indicat o activitate specifică de peste 16 000 UI, cu un factor de purificare de 1,4 şi un randament de recuperare de 46%. Ridicarea concentraţiei pînă la 90% a determinat, probabil, o denaturare ireversibilă a proteinei cu activitate catalazică, preparatele obţinute avînd activitate enzimatică foarte scăzută.

b. Purificarea prin precipitare cu alcool izopropilic

Analizînd precipitatele obţinute prin fracţionare cu alcool izopropilic în domeniile 0—40 şi 40—80% (tabelul 3), s-a constatat că peste 63% din activitatea enzimatică iniţială a fost regăsită în ultima fracţiune, factorul de purificare atins fiind de 3,9. Preparatul astfel obţinut a prezentat o activitate de peste 46 000UI.

c. Purificarea prin precipitare cu alcool etilic

În cazul folosirii alcoolului etilic drept agent de precipitare, s-a constatat că domeniul optim de con-

Tabelul 1

PURIFICARE PRIN PRECIPITARE CU SULFAT DE AMONIU

Fracţiune analizată	Vol., ml	Proteină solubilă, mg/ml	*AE*, UE	*AS*, UI	*AE* totală, UE × 10^3	Proteină solubilă totală, mg	Factor de purificare	Randament recuperare, %
EPT	17	5,2	62 000	11 923	1 054	88,4	1	100
Precipitat I (0—40% sulfat de amoniu)	10	3,0	6 900	2 300	69	30,0	—	6,5
Precipitat II (40—80% sulfat de amoniu)	10	4,3	70 799	16 930	708	43,0	1,42	67,1

Tabelul 2

PURIFICARE PRIN PRECIPITARE CU ACETONĂ

Fracţiune analizată	Vol., ml	Proteină solubilă, mg/ml	*AE*, UE	*AS*, UI	*AE* totală, UE × 10^3	Proteină solubilă totală, mg	Factor de purificare	Randament recuperare, %
EPT	18	5,1	60 000	11 764	1 080	91,8	1	100
Precipitat I (0—30 % acetonă)	5	2,5	500	200	2,5	12,5	—	—
Precipitat II (30—60% acetonă)	10	3,0	50 000	16 666	500	30,0	1,4	46
Precipitat III (60—90% acetonă)	10	3,5	420	120	4,2	35,0	—	—

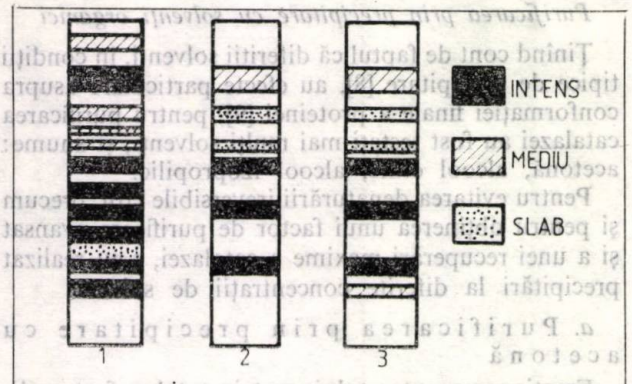


Fig. 1. Reprezentarea grafică a electroforegramelor de evidențiere a proteinelor:

1 — extract proteic total; *2* — preparat purificat cu alcool izopropilic; *3* — preparat purificat cu alcool etilic.

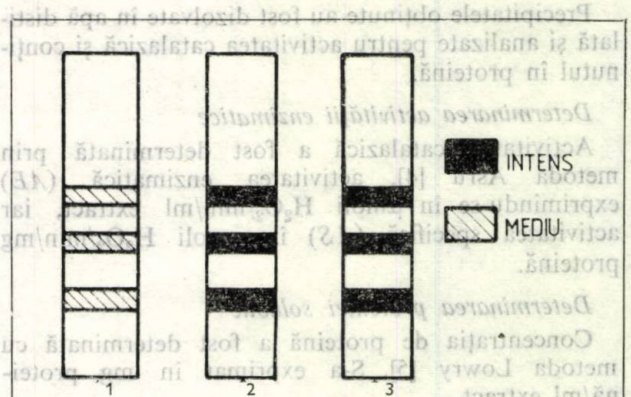


Fig. 2. Reprezentarea grafică a electroforegramelor de evidențiere a activității catalazice:

1 — extract proteic total; *2* — preparat purificat cu alcool izopropilic; *3* — preparat purificat cu alcool etilic.

Tabelul 3

PURIFICARE PRIN PRECIPITARE CU ALCOOL IZOPROPILIC

Fracțiunea analizată	Vol., ml	Proteină solubilă, mg/ml	*AE*, UE	*AS*, UI	AE totală, UE × 10^3	Proteină solubilă totală, mg	Factor de purificare	Randament recuperare %
EPT	17,4	5,3	63 600	12 000	1 107	92,22	1	100
Precipitat I (0—40 % alcool izopropilic)	5,0	6,2	39 000	6 290	195	31,00	—	—
Precipitat II (40—60% alcool izopropilic)	10,0	1,5	70 500	46 666	705	15,00	3,9	63,68

Tabelul 4

PURIFICARE PRIN PRECIPITARE CU ALCOOL ETILIC

Fracțiunea analizată	Vol., ml	Proteină solubilă, mg/ml	*AE*, UE	*AS*, UI	*AE* totală, UE × 10^3	Proteină solubilă totală, mg	Factor de purificare	Randament recuperare, %
EPT	18	5,2	62 000	11 923	1 116	93,6	1	100
Precipitat I (0—50% alcool etilic)	5	11,0	75 000	6 818	375	55,0	—	—
Precipitat II (50—80% alcool etilic)	10	2,25	69 000	30 666	690	22,5	2,5	61,82

centrație a fost de 50—80% (tabelul 4). Fracționarea a condus la obținerea unui factor de purificare de 2,5 respectiv o recuperare a activității enzimatice de 61,82%. Preparatul catalazic obținut s-a caracterizat printr-o activitate specifică de peste 30 000 UI.

Studiul electroforetic al preparatelor de catalază

Preparatele obținute prin precipitări cu alcooli, precum și extractul proteic total au fost supuse electroforezei în gel de poliacrilamidă.

Analiza comparativă a electroforegramelor (fig. 1) a indicat o reducere a numărului de benzi proteice în cazul preparatelor purificate. Electroforegramele de evidențiere a activității catalazice (fig. 2) au relevat existența a trei forme moleculare multiple, atît în extractul proteic total, cît și în preparatele purificate.

CONCLUZII

Prin prelucrarea extractelor proteice din celulele de *Micrococcus lysodeikticus* s-au obținut preparate catalazice cu activitate înaltă (peste 46 000 UI). Activitățile specifice și factorii mari de purificare s-au realizat folosind drept agenți de precipitare alcoolul etilic și alcoolul izopropilic. Purificarea catalazei prin precipitare fracționată cu sulfat de amoniu și acetonă nu a fost satisfăcătoare.

Studiul electroforetic al catalazei din *Micrococcus lysodeikticus* a demonstrat existența a trei izoenzime.

Bibliografie

1. GIURCĂ, R., NICULESCU, St., SĂNDULESCU, C., BAY, E. și ARSENE M. Rev. Chim. (București), **36**, nr. 8, 1985, p. 719.
2. SĂNDULESCU, C., GIURCĂ, R., GHERGHEAȚĂ, E. și ARSENE, M. Rev. Chim. (București), **36**, nr. 12, 1985, p. 1109.
3. DIXON, M., Biochem. J., **54**, 1953, p. 457.
4. ASRU, S. K., Anal. Biochem., **47**, 1972, p. 389.
5. LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J. FARR, L. A. și RANDALL, R. J., J. Biol. Chem. **193**, 1951, p. 165.
6. DAVIS B. J., Ann. N. Y., Acad. Sci., **121**, 1964, p. 321.
7. WOODBEERY, W., SPENCER, A. K. și STAHMANN, M. A., Anal. Biochem. **44**, nr. 1, 1971, p. 301.
8. KAUFMAN, S., „Methods in Enzymology", (Ed. Colowick, S. P. și Kaplan, N.), Acad. Press, **22**, New York, 1971, p. 233.
9. SCHUBERT, P. F. și FINN, R. K., Biotechnol. Bioeng. **23**, 1981, p. 2 569.
10. PARODI, R. M., BIANCHI, E. și CIFERRI, A., J. Biol. Chem., **248**, 1973, p. 4 047.

Intrat în redacție: 18.II.1986

CONSTANTIN ANDREI

Mecanismul fotostabilizării poliolefinelor cu amine împiedicate steric

C. Z.: 678.74: 678.048.9

În lucrare se face o trecere în revistă a mecanismelor de reacție posibile în fotostabilizarea remarcabilă a poliolefinelor cu amine împiedicate steric secundare și terțiare.

This paper presents the possible reaction mechanism for the photostabilization of polyolefines with secondary and tertiary sterically hindered amines (HALS).

Работа представляет собой обзор механизмов реакции, возможных в эффективной стабилизации полиолефинов пространственно-затрудненными вторичными и третичными аминами.

În ultimul timp, în fotostabilizarea poliolefinelor se utilizează cu rezultate remarcabile o nouă clasă de stabilizatori, de tipul aminelor împiedicate steric (HALS — hindered amine light stabiliser). Primii fotostabilizatori din această clasă, compuși 2,2,6,6-tetrametilpiperidinici, au fost obținuți de firma japoneză Sankyo Co. Ltd., iar cercetările asupra lor au fost intensificate în colaborare cu firma Ciba-Geigy A. G. Ca rezultat, în anul 1973 apărea deja primul produs comercial din această clasă, bis (tetrametilpiperidin)sebacat — Tinuvin 770 [1—5].

Rezultatele practice deosebite obținute în fotostabilizarea poliolefinelor cu compuși HALS, stabilizare de două pînă la patru ori mai bună în comparație cu ceilalți fotostabilizatori, au stimulat investigațiile, conducînd la creșterea numărului de asemenea compuși utilizați la scară industrială.

1. Structura aminelor împiedicate steric

Structura compușilor HALS are o mare influență asupra eficienței fotostabilizării polimerilor. Au fost obținute structuri din cele mai diferite clase de derivați (esteri, alcooli, amine, amide, derivați triazinici, derivați spiranici etc.), toate conținînd unul sau mai multe cicluri 2,2,6,6-tetraalchilpiperidinice, responsabile pentru activitatea stabilizatoare.

Pentru a fi buni stabilizatori, compușii HALS trebuie să îndeplinească și alte condiții, ca: stabilitate termică corespunzătoare temperaturii de prelucrare a polimerului, compatibilitate cu polimerul (să nu exudeze), solubilitate redusă în apă (să nu fie extras), să nu prezinte toxicitate etc.

În tabelul 1, sînt prezentați compușii de tip HALS, recomandați în fotostabilizarea poliolefinelor și comercializați de diferite firme.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM-București, Secția Cercetare Brazi.

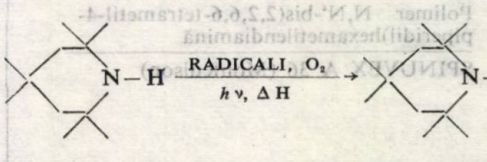
În cercetare, au fost obținuți și utilizați un număr mare de compuși HALS, dar pînă în prezent numai o mică parte au devenit comerciabili.

2. Mecanismul de acțiune

Fotostabilizarea de excepție a poliolefinelor cu compuși HALS a stimulat investigațiile privind mecanismul de acțiune a acestora, în ultima perioadă publicîndu-se un număr mare de lucrări pe această temă [6—15].

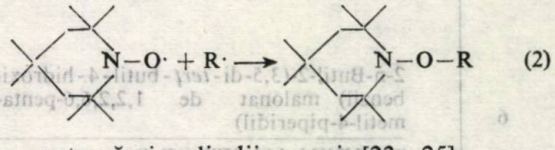
Întrucît aminele împiedicate steric nu absorb radiațiile UV peste 290 nm, nu sînt nici dezactivatori ai stărilor excitate singlet și triplet ale compușilor carbonilici [16, 17], s-a încercat să se găsească un alt mecanism care să explice comportarea lor remarcabilă în fotostabilizare.

Majoritatea cercetărilor [6, 9—12, 16, 18—22], arată că eficiența de stabilizare a compușilor HALS depinde de capacitatea lor de a forma radicali nitroxili stabili:



(1)

Radicalii nitroxili pot să capteze radicalii alchilici și macroalchilici, conform reacției:



(2)

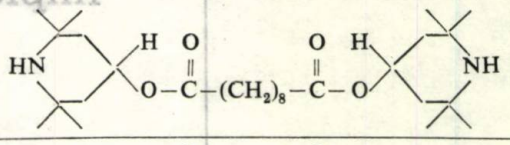
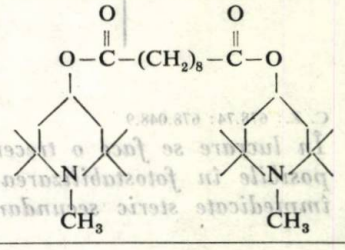
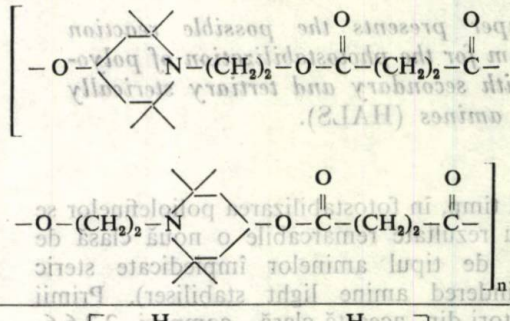
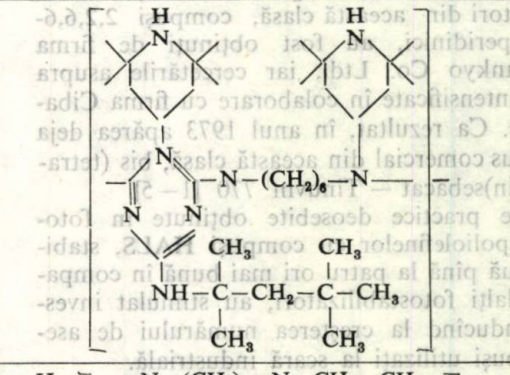
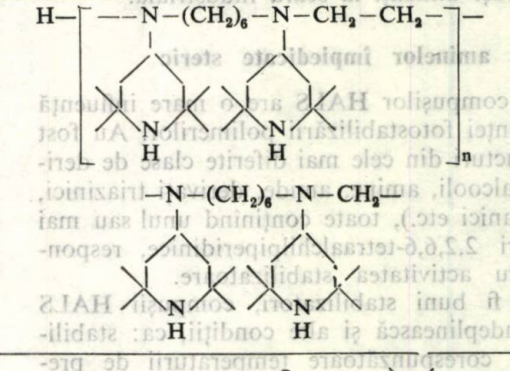
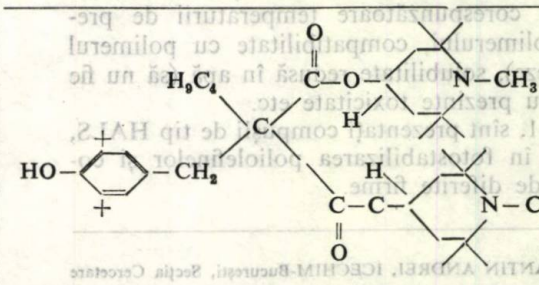
dar nu captează și radicalii peroxi [23—25].

Reacția (2) este concurentă cu reacția (3):

(3)

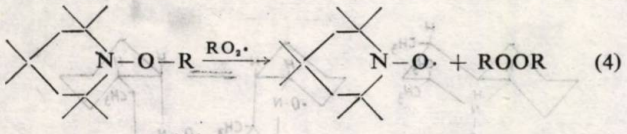
Tabelul 1

AMINE ÎMPIEDICATE STERIC UTILIZATE CA FOTOSTABILIZATORI PENTRU POLIOLEFINE

Nr. crt.	DENUMIREA CHIMICĂ / DENUMIREA COMERCIALĂ (FIRMA)	FORMULA STRUCTURALĂ	PUNCT DE TOPIRE °C
1	Bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacat TINUVIN 770 (Ciba-Geigy)		81–86
2	Bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-sebacat TINUVIN 292 (Ciba-Geigy)		
3	Poliester al (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-succinat TINUVIN 622 (Ciba-Geigy)		130–145
4	Polimer N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiaminotriazin-4-octilamină CHIMASSORB 944 (Chimosa)		110–150
5	Polimer N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamină SPINUVEX A 36 (Montedison)		90–100
6	2-n-Butil-2-(3,5-di-*terț*-butil-4-hidroxi-benzil) malonat de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) TINUVIN 144 (Ciba-Geigy)		146–150

iar eficiența stabilizării este controlată de raportul constantelor de viteză ale celor două reacții.

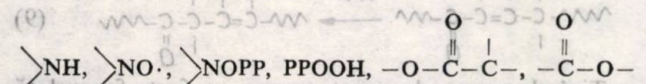
Fotostabilizarea înaltă în prezența unei cantități relativ mici de radicali nitroxil formați a fost explicată prin regenerarea acestora în prezența radicalilor peroxi, conform reacției [26]:



(4)

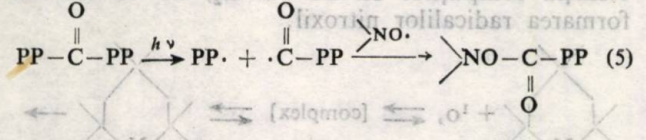
Această reacție este considerată cheia procesului în fotostabilizare.

Într-un studiu privind comportarea 4-ceto-2,2,6,6-tetrametilpiperidinei în fotostabilizarea polipropilenei, Carlsson și colaboratorii [27, 28] au evidențiat generarea radicalilor nitroxil ($>NO\cdot$), predominant găsiți ca specii grefate pe catena polipropilenei ($>NO-PP$). Într-o lucrare recentă, aceeași autori [12], studiind mecanismul de acțiune a aminelor secundare și terțiare în fotostabilizarea polipropilenei, au prezentat variația concentrațiilor speciilor detectate în timpul fotooxidării polipropilenei:



utilizînd diverse tehnici combinate (RES, spectroscopie în IR cu transformare Fourier, cromatografie de lichid).

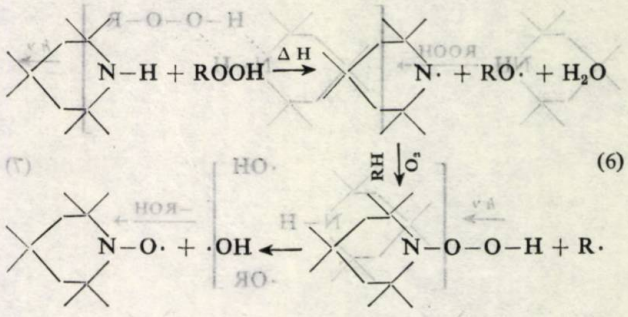
Din acest studiu, reiese cu claritate că grupele inițiale $>NH$ (1 237 cm^{-1}) sînt progresiv transformate în specii $>NO\cdot$ și $>NOPP$ (1 140 cm^{-1}), care devin predominante după un anumit timp de expunere a polipropilenei la radiații UV. Totalul grupelor piperidil ($>NH + >NO\cdot + >NOPP$) calculate este mai mic decît nivelul inițial al grupelor ($>NH$). Această diferență a fost explicată prin formarea speciilor de tipul $>NO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{C}-$ (1 772 cm^{-1}), care se acumulează progresiv în timpul fotooxidării polimerului prin reacția:



(5)

Felder și colaboratorii [22] au arătat că speciile N-aciloxi sînt stabile și nu pot capta radicali, prin urmare ar reprezenta specii piperidil inactive.

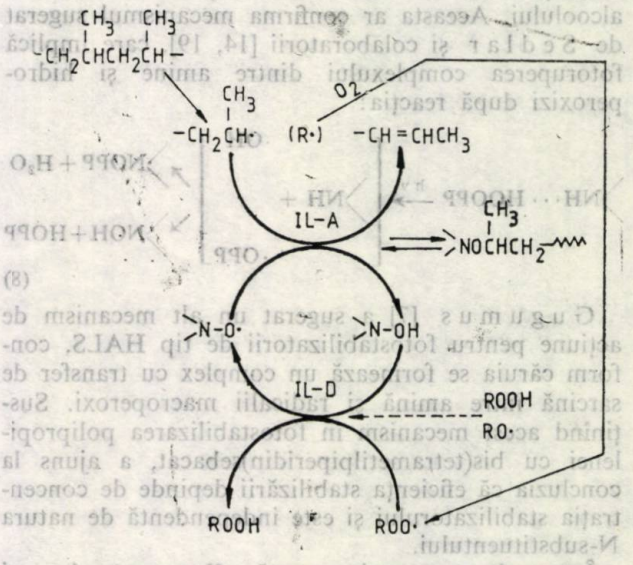
Pentru explicarea înaltei eficiențe a fotostabilizării poliolefinelor cu amine secundare împiedicate steric, au fost propuse și alte mecanisme. Astfel, Chakraborty și Scott [29] atribuie efectul acestor compuși în fotostabilizarea polietilenei de densitate joasă, capacității lor de a reacționa cu hidroperoxizii din polimer cu formare de radical nitroxil stabili:



(6)

Acest mecanism a fost susținut de comportarea antagonistă a dietilditiocarbamatului în descompunerea hidroperoxizilor, comparativ cu compușii HALS.

În lucrări mai recente, Scott și colaboratorii [30—32], studiind efectul antioxidant al 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil în prelucrarea polipropilenei la 200°C, a propus pentru mecanismul de stabilizare schema de reacție 1.



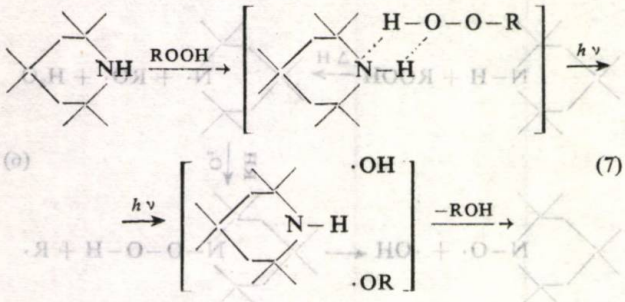
Schema 1. Mecanismul antioxidant al radicalilor nitroxil în timpul stabilizării polipropilenei în procesul de prelucrare:

IL—A — întreruperea lanțului prin mecanism acceptor;
IL—D — întreruperea lanțului prin mecanism donor.

Acest mecanism susținut și în fotooxidarea polipropilenei [30] are la bază măsurătorile cantitative efectuate asupra nesaturării și concentrației radicalilor nitroxil.

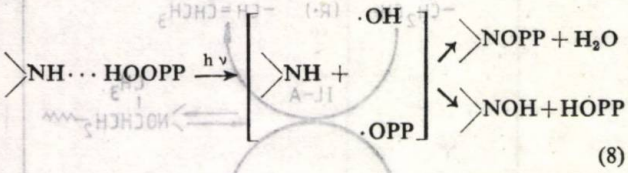
Pe baza unui studiu de fotooxidare a hidrocarburilor în fază lichidă în prezența hidroperoxizilor și dialchilperoxizilor, Sedlar și colaboratorii [14] au prezentat un mecanism pentru acțiunea compușilor piperidinici, evidențiind rolul dominant al asociațiilor de hidrogen formate între fotostabilizator și hidroperoxid. Principalele specii active în

acest mecanism sînt $>N-O\cdot$ $>N-OH$ şi $>N-OR$:



(7)

În studiul comportării grupelor PPOOH (3 400 cm^{-1}) în fotodegradarea polipropilenei stabilizată cu compuşi piperidinici [19], s-a constatat că scăderea concentraţiei acestora nu este însoţită de formarea alcoolului. Aceasta ar confirma mecanismul sugerat de S e d l a r şi colaboratorii [14, 19], care implică fotoruperea complexului dintre amine şi hidroperoxizi după reacţia:



(8)

G u g u m u s [7] a sugerat un alt mecanism de acţiune pentru fotostabilizatorii de tip HALS, conform căruia se formează un complex cu transfer de sarcină între amină şi radicalii macroperoxi. Susţinînd acest mecanism în fotostabilizarea polipropilenei cu bis(tetrametilpiperidin)sebacat, a ajuns la concluzia că eficienţa stabilizării depinde de concentraţia stabilizatorului şi este independentă de natura N-substituentului.

Într-o lucrare mai recentă K u r u m a d a şi colaboratorii [33], studiind comportarea unei serii de derivaţi N-substituiţi ai tetrametilpiperidinei în fotooxidarea polipropilenei, a arătat că, dimpotrivă, acţiunea stabilizatoare variază în funcţie de natura substituentului de la atomul de azot. Efectul N-substituentului asupra activităţii a fost ordonat în următoarea serie:

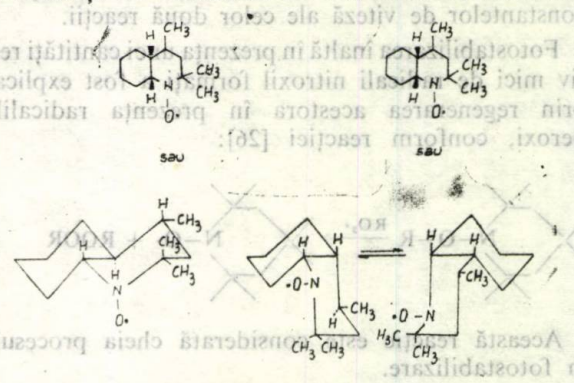
$$N-O\cdot > N-OC_4H_9 > N-H > N-COCH_3$$

care corespunde cu aceea a uşurinţei cu care se formează radicalul nitroxil.

S o n [11] a arătat că activitatea de stabilizare depinde de gradul de împiedicare sterică a atomului de azot, care influenţează stabilitatea radicalului nitroxil format.

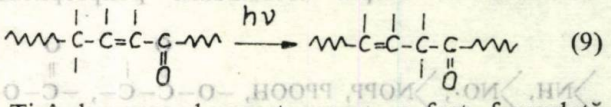
Autorul a găsit că 2, 2, 4-trimetil-*trans*-decahidroqinolina (*trans*-TDQ) este un stabilizator mai bun decît *cis*-TDQ în polipropilenă.

Diferenţa în stabilizarea UV a celor doi izomeri:



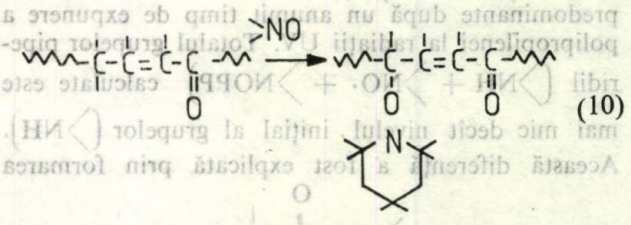
a fost atribuită stabilităţii mai mari a radicalului nitroxil *trans*-TDQ, în comparaţie cu radicalul *cis*-TDQ.

A l e e n şi colaboratorii [34, 35] au arătat că cetonele α, β nesaturate care se găsesc în poliolefine ca impurităţi au o anumită contribuţie în procesul de fotodegradare a polimerilor. Sub influenţa radiaţiilor UV, cetonele α, β se izomerizează în cetone β, γ nesaturate:



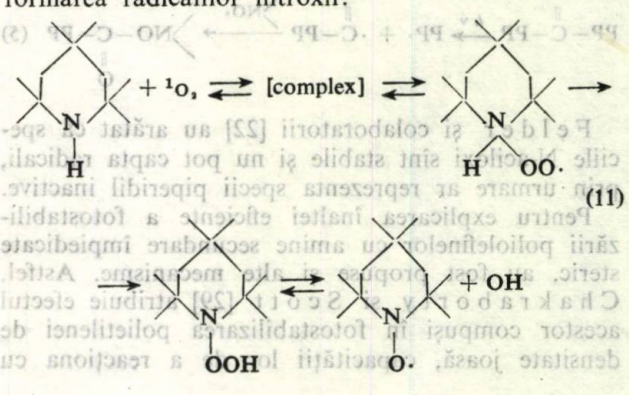
(9)

Ţinînd seama de acest proces, a fost formulată ipoteza că aminele secundare împiedicate steric stabilizează polimerul prin inhibarea fotolizei cetonelor α, β nesaturate, donînd hidrogenul labil de la atomul de azot la radicalul format pe atomul de carbon din poziţia γ. De asemenea, s-a admis că e posibilă şi reacţia dintre radicalul nitroxil şi radicalul atomului de carbon — γ, intermediar format în timpul procesului de izomerizare:



(10)

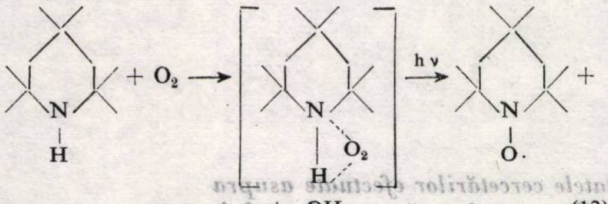
Studiind efectul fotostabilizator al compuşilor HALS în cauciucul *cis*-1,4-polibutadienic, R a n b y şi colaboratorii [36] au stabilit că aceşti compuşi sînt dezactivatori eficienţi ai oxigenului singlet. Reacţia compuşilor HALS cu $^1O_2$, are ca rezultat formarea radicalilor nitroxil:



(11)

Conform acestui mecanism, aceşti compuşi au o acţiune de protecţie eficientă asupra polimerilor împotriva oxidării cu oxigen singlet.

În timpul iradierii UV a compuşilor HALS în benzen în prezenţa oxigenului (aer), se formează radicali nitroxili, probabil prin intermediul unui complex cu transfer de sarcină [37]:



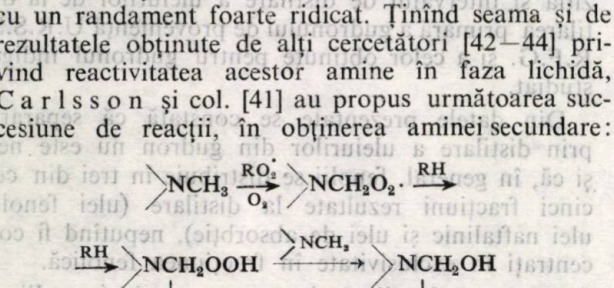
(12)

Formarea complecşilor cu transfer de sarcină dintre oxigenul molecular şi cîteva amine a fost bine stabilită [38].

Ranby şi colaboratorii [37] au arătat că, în timpul degradării fotooxidative, compuşii HALS pot reacţiona cu compuşii carbonilici, hidroperoxizii sau peroxizii formaţi. Efectuînd un studiu pe modele, autorii au găsit că formarea radicalilor nitroxil este accelerată de prezenţa cetonelor alifatice şi aromatice şi este încetinită de prezenţa hidroperoxizilor şi peroxizilor. Pentru a explica aceste rezultate, s-au propus două mecanisme diferite. Însă aceste mecanisme trebuie verificate pe comportarea polimerilor expuşi fotooxidării.

Fairgrieve şi MacCallum [39], studiind fotostabilizarea polipropilenei cu compuşi HALS, au propus un mecanism care implică complexarea metalelor tranziţionale (aflate ca impurităţi în polimer) de către amine, înlăturînd sau reducînd pe această cale speciile iniţiatoare bazate pe complecşii metal—hidroperoxid [40].

Capacitatea aminelor secundare împiedicate steric de a conferi poliolefinelor o fotostabilitate remarcabilă a condus la întrebarea dacă şi aminele terţiare împiedicate steric pot juca acelaşi rol şi care ar fi mecanismul de stabilizare. Carlsson şi colaboratorii [12, 41], au arătat că aceste amine sînt practic la fel de eficiente în fotostabilizarea poliolefinelor ca şi aminele secundare. Pe baza investigaţiilor făcute asupra intermediarilor care se formează în procesul de fotodegradare a polipropilenei stabilizate cu amine terţiare, cît şi în procesul de oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor, utilizînd ca iniţiatori hidroperoxizii, s-a ajuns la concluzia că amina terţiară este convertită în amină secundară, cu un randament foarte ridicat. Ţinînd seama şi de rezultatele obţinute de alţi cercetători [42—44] privind reactivitatea acestor amine în faza lichidă, Carlsson şi col. [41] au propus următoarea succesiune de reacţii, în obţinerea aminei secundare:



(13)

Amina secundară formată în proces asigură fotostabilizarea conform mecanismelor prezentate anterior.

Prin grefarea unei structuri fenolice pe compuşii HALS (Tinuvin 144 — tabelul 1) au fost obţinute structuri cu activitate multifuncţională şi cu un mecanism de reacţie mult mai complex. Aceşti compuşi au dat rezultate remarcabile în fotostabilizarea polipropilenei şi polietilenei de densitate înaltă, acţionînd în acelaşi timp şi ca antioxidanţi în procesul termooxidativ [7].

În concluzie, se poate spune că deşi s-au obţinut unele rezultate în elucidarea mecanismului de acţiune a compuşilor HALS în fotostabilizarea poliolefinelor, sînt încă probleme care necesită investigaţii.

Bibliografie

1. MURAYAMA, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 1640.
2. * * * Sankyo Co. Ltd., DE-OS 1.929.928, 1970; C.A. 72. 67226W,1970.
3. MURAYAMA, K., MARIMURA, S., YOSHIKA, T., HORIUCHI, H. şi HIGASHIDA, Brevet R.F.G. nr. 2, 204659, 1972.
4. CHALMERS, A.M. şi RAUDEL, D. R., Brevet R.F.G. 2128757,1971.
5. KARRER, E. F., Makromol. Chem. **181**, 1980, p. 595.
6. CARLSSON, D. J., GARTON, A. şi WILES, D. M. „Developments in Polymer Stabilisation-1", Ed. by G.-Scott, Appl. Sci. Publishers, 1979, p. 219.
7. GUGUMUS, F. „Developments in Polymer Stabilisation-1", Ed. by G. Scott, Appl. Sci. Publishers, 1979, p. 261.
8. ANDREI, C. şi DOBRESCU, S. Rev. Chim. 33, nr. 4, 1982. p. 317.
9. CARLSSON, D. J., CHAN, K. H., GARTON, A. şi WILES, D. M., Pure and Appl. Chem., 52, 1980, p. 389.
10. DURMIS, J., CARLSSON, D. J., CHAN, K. H., WILES, D. M., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 19, 1981, p. 549
11. SON, P. N. „Polymer Degradation and Stability-2", Ed. by N. Grassie. Appl. Sci. Publishers, 1980, p. 295.
12. WILES, D. M., JENSEN, T. J. P. şi CARLSSON, D. J., Pure and Appl. Chem., 55, 1983, p. 1651.
13. HODGEMAN, D. K. C., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 1981, p. 807
14. SEDLAR, J., PETRUJ, J., PAC, J. şi ZAHRADNICKOVA, A., Eur. Polym. J., 16, 1980, p. 659 şi 663.
15. HAUKINS, W. L., „Polymer Degradation and Stabilization", Ed. Springer — Verlag, Berlin, 1984, p. 81.
16. ALLEN, N. S., HOMER, J. şi McKELLAR, J. F., Makromol. Chem., 179, 1978, p. 1 575.
17. IVANOV, V. B., SHLYAPINTOKH, V. F., KHVOSTACH, O. M., SHAPIRO, A. B. şi ROZANTSEV, E. G., J. Photochem., 4, 1975, p. 313.
18. CARLSSON, J. şi WILES, M., J. Macromol. Sci., C-14, 1979, p. 65.
19. SEDLAR, J., MARCHAL, J. şi PETRUJ, J. Polym. Photochem., 2, 1982, p. 175.
20. HODGEMAN, D. K. C., Develop. Polym. Deg., 4, 1982, p. 189.
21. SHLYAPINTOKH, V. J. şi IVANOV, V. B., Develop. Polym. Stab., 5, 1982, p. 41.
22. FELDER, B., SCHUMACHER, R. şi SITEK, F., Helvetica Chim. Acta, 63, 1980, p. 132.
23. KHLOPLYANKINA, M. S., BUCHACHENKO, A. L., NEIMAN, M. B. şi VASILIEVA, A. G., Kinetika i Kataliz., 6, 1965, p. 394.
24. BELOVA, L. I., KARPUKHINA, G. V., MAIZUS, Z. K., ROZANTSEV, E. G. şi EMANUEL, N. M., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 231, 1979 p. 369.
25. NEIMAN, M. B. şi ROZANTSEV, E. G., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Khim., 1964, p. 1 178.
26. SHILOV, Y. B. şi DENISOV, E. T., Visokomol. Soedin., A, 16, 1974, p. 2 313.
27. CARLSSON, D. J., GRATTAN, D. W. şi WILES, D. M., Polym. Deg. Stab. nr. 1, 1979, p. 69.
28. GRATTAN, D. W., REDDOCH, A. H., CARLSSON, D. J., şi WILES, D. M., J. Polym. Sci. Lett. Ed., 16, 1978, p. 143.
29. CHAKRABORTY, K. B. şi SCOTT, G., Chem. and Ind. (London), 1978, p. 237.
30. CHAKRABORTY, K. B., şi SCOTT, G., Polymer, 21, 1980, p. 252.
31. SCOTT, G., Pure and Appl. Chem., 55, 1983, p. 1 615.
32. BAGHERI, R., CHAKRABORTY, K. B. şi SCOTT, G., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 1984, p. 1 573.
33. KURUMADA, T., OHSAWA, H., FUGITA, T. şi TODA, T., J. Polym. Sci. Po ym. Chem. Ed., 22, 1984, 1984, p. 277.
34. ALLEN, N. S., HOMER, J., Mc. KELLAR J. F., J. Appl. Polym. Sci., 2, 1977, p. 2 261.
35. ALLEN, N. S. şi McKELLAR, J. F., Plastics and Rubber Materials and Applications, nov., 1979, p. 170.
36. YANG, Y. Y., LUCKI, J., RABEK, F. J. şi RANBY, B., Poylmer Photochemistry, 3, 1983, p. 47 şi 97.
37. LUCKI, J., RABEK, F. J., RANBY, B. şi DAI, S. G., Polymer Photochemistry, 5, 1984, p. 385.
38. TSUBOMURA, H. şi MULLIKEN, R. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, p. 5 996
39. FAIRGRIEVE, P. S. şi MacCALLUM, R. J., Polymer Communications, 25, 1984, p. 44.
40. ANDREI, C., IOANA, P. şi DOBRESCU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 8, 1983, p. 681.
41. JENSEN, T. P. J., CARLSSON, D. J., şi WILES, D. M., Polymer. Buletin, 9, 1983, p. 321.
42. SCHMITZ, E., Chem. Ber., 93, 1960, p. 614.
43. HOWARD, J. A., YAMADA, T., J. AMER. Chem. Soc., 103, 1981, p. 7 102.
44. SCHAEFER, F. C., ZIMMERMANN, W. D., J. Org. Chem., 35, 1970, p. 2 165.

Intrat în redacţie: 22.V.1986

ELENA CATANĂ
IOANA MATEESCU
LIGIA STĂNESCU
TEOFIL BOTA
CLAUDIU SFINȚESCU

Recuperarea fenolilor din resurse cocsochimice

C.Z.: 547.56.004.86; 662.749

Lucrarea prezintă o parte din rezultatele cercetărilor efectuate asupra fracțiunii fenolice obținute la distilarea primară a gudronului. Sînt indicate clasele de compuși existente, proporția componenților valoroși, precum și principalele direcții de valorificare. Este prezentată o tehnologie de recuperare a acestor componenți ce poate fi utilizată prin extindere și la alte fracțiuni rezultate în procesul de distilare primară a gudronului de cocserie (ulei ușor, ulei de centrifugă) sau a fracțiunilor de la distilarea uscată a lemnului.

The present paper presents some of the results of the tests done on phenolic fractions obtained by primary distillation of tar. The classes of compounds are given, together with the proportions of valuable components and the main means of turning to good account. A recycling technology for these composds is described which may also be used for other fractions obtained by the primary distillation of the coke-oven coal tar (light oil, whirler oil) or of the fractions obtained by the dry distillation of wood.

В работе изложена часть результатов исследования фенольной фракции, полученной при первичной дистилляции гудрона. Указываются классы присутствующих соединений, соотношение ценных компонентов, а также главные направления утилизации. Приводится технология рекуперации этих компонентов, которая может быть применена и для других фракций, получающихся в процессе первичной дистилляции коксовального гудрона (легкое масло, масло для центрифуги) или фракций сухой перегонки древесины.

În ultimii ani, ca urmare a crizei de materii prime și de energie și a problemelor pe care le-a generat și continuă să le genereze pe plan economic, se constată o creștere a preocupărilor pentru găsirea unor noi surse de materii prime și de energie, de folosire rațională a celor existente. În acest sens se înscrie și acest studiu, rezultat din necesitatea recuperării unor produse utile din fracțiuni cocsochimice obținute la distilarea primară a gudronului de cocserie.

Posibilitățile de valorificare superioară a acestei materii prime în R. S. România, pornindu-se de la informații din literatură, au făcut obiectul unui alt articol [1] care a scos în evidență potențialul de produse și cantitățile preconizate a se realiza în țara noastră în cazul aplicării unor tehnologii complete de valorificare.

În această lucrare se vor prezenta, rezultate ale cercetărilor efectuate asupra unor probe de fracțiuni fenolice obținute la distilarea primară a gudronului de provenință indigenă, pentru evidențierea posibilităților reale de valorificare și a condițiilor necesare.

Gudronul rezultat în procesul de cocsificare a cărbunelui, se prezintă ca aspect sub forma unui lichid negru, uleios, în care se remarcă un conținut relativ ridicat de naftalină și fenoli. În tabelul 1 sînt comparate proprietățile gudronului de diverse proveniențe menționate în literatură cu media datelor obținute pentru gudronul indigen studiat.

Gudronul poate fi supus unor operații de extracție, cristalizare, distilare fracționată, obținîndu-se mai multe fracțiuni de așa-numite „uleiuri".

În literatura de specialitate [2, 3] se arată dependența compoziției uleiurilor și a ponderii lor în gudron de natura cărbunelui, de procedeul de cocsificare aplicat și de parametrii de funcționare ai coloanei de distilare primară. Mergîndu-se mai departe cu analiza pe fracțiuni a gudronului, în tabelul 2 se prezintă comparativ proporția, compoziția și intervalul de distilare a uleiurilor de la distilarea primară a gudronului de provenință U.R.S.S., R.F.G. și a celor obținute pentru gudronul indigen studiat.

Din datele prezentate se constată că separarea prin distilare a uleiurilor din gudron nu este netă și că, în general, fenolii se distribuie în trei din cele cinci fracțiuni rezultate la distilare (ulei fenolic, ulei naftalinic și ulei de absorbție), neputînd fi concentrați în exclusivitate în fracțiunea fenolică.

Deoarece, fenolii de interes economic (crezolii, și xilenolii) au ponderea cea mai mare în fracțiunea fenolică, aceasta a constituit materia primă în cercetările efectuate.

Ing. ELENA CATANĂ, ing. IOANA MATEESCU, ing. TEOFIL BOTA și dr. ing. CLAUDIU SFINȚESCU, ICECHIM-București.
Chim. LIGIA STĂNESCU, ICECHIM-București. Centrul de Chimie Organică.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI ALE GUDRONULUI DE DIVERSE PROVENIENȚE

Proprietate	R.F.G. — Ruhr	U.R.S.S. – Sud-Est	Indigen
Densitate, g/cm³/20°C	1,14—1,20	1,17—1,20	1,18±0,2
Naftalină, % gr.	10	11—12	11±1
Fenoli, % gr.	0,5 —2,0	0,5 —1,6	0,92±0,005
Cenușă, % gr.	0,05—0,25	—	0,2 ±0,5
Apă, % gr.	0,2 —5,0	5	4±1

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FRACȚIUNILOR DE GUDRON DE DIVERSE PROVENIENȚE

Fracțiunea		Proporție, %	Compoziție			Interval distilare, °C
			naftalină	fenoli	baze	
Ulei ușor	1	0,6	2	0,5	0,8	80—160
	2	0,5—3	—	3,0—10	2,0—7	70—180
	3	0,5	4	1,0—2	0,8	80—170
Ulei fenolic	1	2,5	18	38	6,2	165—210
	2	2,0—3	15	30—35	—	180—210
	3	2,3	10—70	15—40	4,0—5	140—210
Ulei naftalinic / Ulei centrifugă	1	10	82	6	3,8	210—230
	2	10—12	73—88	—	—	210—220
	3	11,5/1,8	75—84/60	4,5/10—15	2,0	210—250
Ulei absorbție	1	9,5	8	5	4,5	230—300
	2	7,0—8	—	2	4,0—6	230—300
	3	13,0	14—20	2	5,2	250—300
Ulei antracenic	1	8,0	2,5	—	—	280—360
	2	20,0—30	1,5	—	—	300—450
	3	6,5	3,0	—	—	300—350

1— U.R.S.S.; 2—R.F.G.; 3—Indigenă

În elaborarea tehnologiei de recuperare a fenolilor din această fracțiune, determinante au fost condițiile de calitate impuse pentru amestecul fenolic valorificat ca tricrezoli în industria electrotehnică, precum și complexitatea și calitatea materiei prime.

Cu privire la primul aspect, interesanți din punctul de vedere al valorificării sînt crezolii și xilenolii, iar dintre crezoli, izomerul cel mai important este *m*-crezolul. Beneficiarii de tricrezoli, materie primă din import pentru fabricarea lacurilor de emailare și a produselor stratificate pe bază de rășini fenolice, pun condiția de minimum 35% *m*-crezol și impun un conținut maxim de 5% fenol. De asemenea, în produs se limitează conținutul de sulf și azot.

Legat de cel de-al doilea aspect, fracțiunea fenolică este un amestec complex în care se pot distinge trei clase de compuși principali, și anume: componenta acidă (amestecul de fenol, crezoli și xilenoli), componenta neutră, așa-numitul „ulei neutru" (un amestec de hidrocarburi aromatice mono și polinucleare, în care un loc aparte îl ocupă indenul și naftalina); componenta bazică (piridina și derivați ai acesteia).

Aprecierea posibilităților de recuperare a acestor componenți din produsul cocsochimic, impunea, în primul rînd, cunoașterea potențialului de componenți utili, precum și a naturii și concentrației celorlalți componenți prezenți în amestec, care influențează în mod direct asupra separării.

În acest sens, probele de fracțiune fenolică au fost analizate gaz-cromatografic pe un aparat „FRACTOVAP" Carlo Erba, model 2450, cu detector de ionizare în flacără, separarea efectuîndu-se pe coloană capilară.

Prima etapă a studiului a constituit-o analiza funcționării coloanei de distilare primară a gudronului indigen, prelevîndu-se în scopul caracterizării 21 de probe (una pe schimb), timp de 7 zile. Pentru aceasta s-a făcut o distribuție secvențială a compoziției probelor selectate pe valori apropiate ale conținutului de naftalină și fenoli. În figura 1, probele au fost grupate după conținutul de naftalină, care a variat pe intervalul 5—75%; se poate observa că cele mai multe probe se încadrează în intervalul 25—35% (N_{30}) și 50—60% naftalină (N_{50}). Totodată, se constată că probele din coloana cu minimum de naftalină (N_{10}) se apropie de compoziția uleiului ușor utilizat ca reflux la coloana de distilare primară; probele din coloana de concentrație ridicată (N_{60}) se apropie de compoziția uleiului de centrifugă, rezultat în urma centrifugării la 35—37°C a uleiului naftalinic.

În figura 2 sînt prezentate aceleași probe în ordinea creșterii concentrației de fenoli totali, care

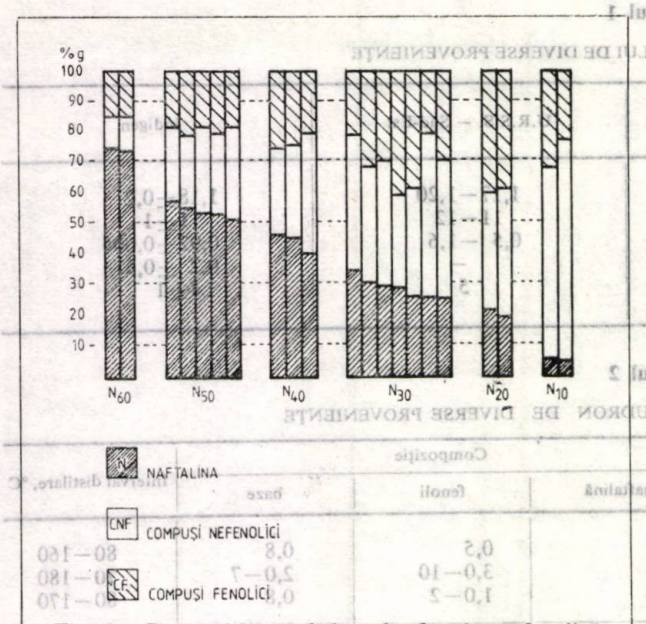


Fig. 1. Compoziţia probelor de fracţiune fenolică indigenă selectate pe valori apropiate ale conţinutului în naftalină.

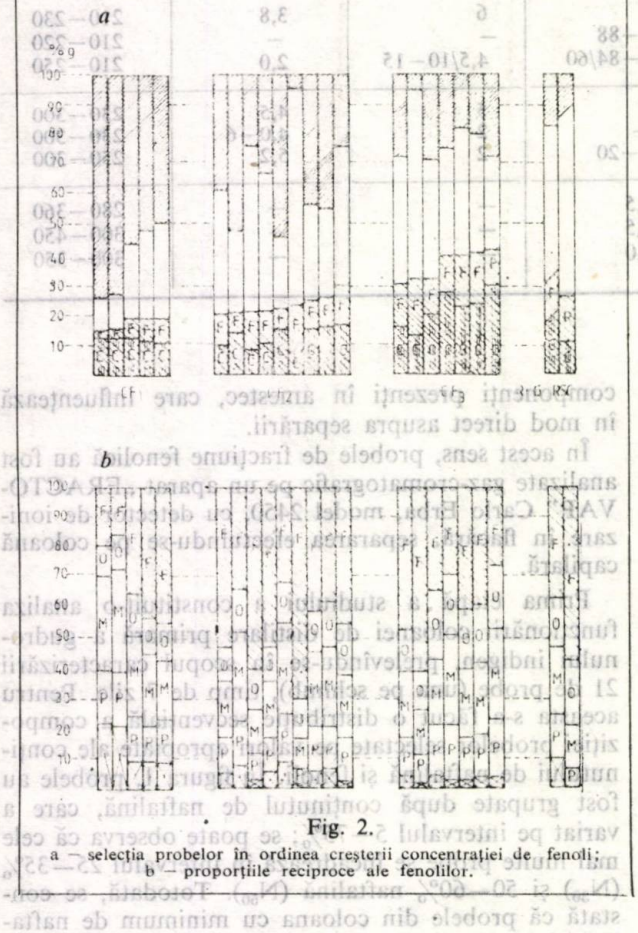


Fig. 2.
a — selecţia probelor în ordinea creşterii concentraţiei de fenoli; b — proporţiile reciproce ale fenolilor.

variază între 15 şi 40%. Din aceeaşi figură se constată că fracţiunea fenolică indigenă este asemănătoare în ceea ce priveşte conţinutul de fenoli cu cea prelucrată în R. S. Cehoslovacă şi, respectiv, R.F.G. În ceea ce priveşte conţinutul de naftalină, acesta este mai mare decît nivelul celorlalte, care nu depăşeşte 20%. În partea de jos a figurii în care a fost explicitată compoziţia amestecului fenolic se, pune în evidenţă o dependenţă directă a ponderii conţinutului de crezoli şi xilenoli (cu puncte de fierbere mai ridicate) în fenolii totali, de conţinutul de naftalină în fracţiune. În cadrul amestecului de crezoli, raportul izomeric O : M : P urmează tot o evoluţie dependentă de naftalina însoţitoare, de la 1 : 3 : 2 (în uleiul cu peste 60%N), 1 : 1,2 : 0,8 (în uleiul cu 25—35% N) pînă la 1 : 0,9 : 0,6 (în uleiul cu sub 10%N), ceea ce înseamnă un conţinut de *m*-crezol între 50 şi 36%. Raportul *m-p*-crezoli (izomeri care nu pot fi separaţi prin distilare, ci numai prin metode chimice laborioase) este de 1,5 : 1, ceea ce reprezintă un conţinut de 60% *m*-crezol. Se poate aprecia că acest raport este independent de conţinutul de naftalină în fracţiune.

Din datele prezentate se constată că în fracţiunea fenolică raportul de masă (valori medii) dintre compuşii fenolici şi nefenolici variază de la 1 : 5,5 în CF_1, 1 : 3, în CF_2, respectiv 1 : 1,8 în CF_3. Din acest motiv procedeul de recuperare a fenolilor va trebui să cuprindă şi faze suplimentare pentru valorificarea restului componenţilor utili din fluxurile secundare ale procesului de bază.

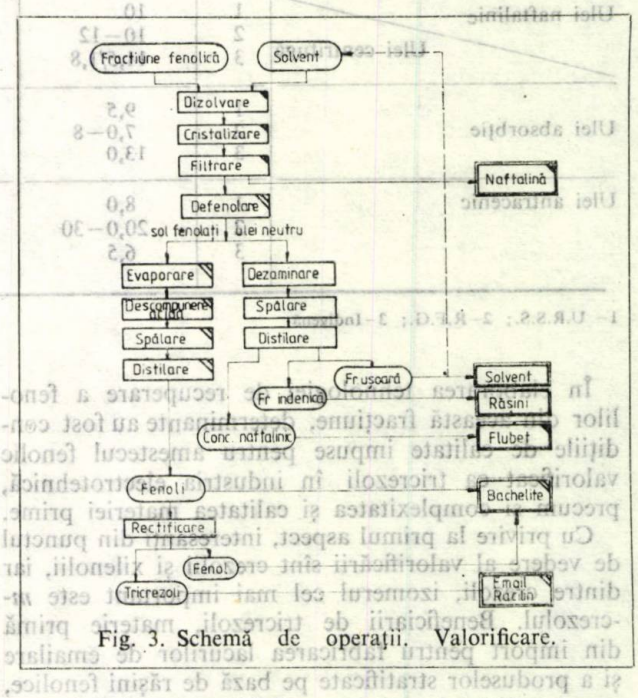


Fig. 3. Schemă de operaţii. Valorificare.

Pe baza informaţiilor din literatura de specialitate [1—10] pentru prelucrarea fracţiunii fenolice indigene, în vederea obţinerii claselor de compuşi indicate, studiul a urmărit suita de operaţii din schema de valorificare, prezentată în figura 3. Din schema prezentată, se constată că 20% din operaţii sînt datorate conţinutului prea ridicat (peste 20%) de naftalină şi numai 50% din operaţii se datoresc recuperării fenolilor, 30% privind prelucrarea celorlalţi componenţi nefenolici.

Recuperarea excesului de naftalină din fracţiunea fenolică (peste limita de solubilitate) sub forma naftalinei tehnice de minimum 94% se face prin dizolvarea fracţiunii brute în solvent, urmată de cristalizare prin răcire şi centrifugarea suspensiei obţinute.

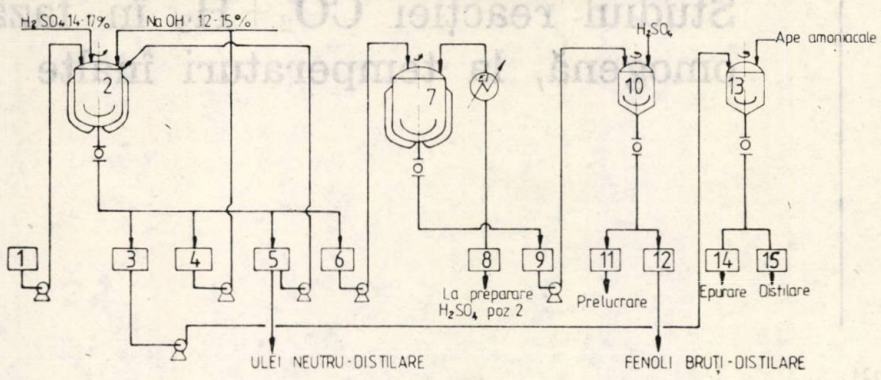


Fig. 4. Schemă tehnologică de prelucrare a fracțiunii fenolice:
1 – rezervor fracțiune fenolică; 2—vas extracție; 3 — rezervor soluție sulfat de piridină; 4 — rezervor soluție fenolați 6—8%NaOH; 5 — rezervor ulei neutru; 6 — rezervor soluție fenolați; 7 — autoclavă; 8 — rezervor ape piridinice; 9 — rezervor fenolați bruți; 10 — vas descompunere fenolați; 11 — rezervor ape cu Na_2SO_4; 12 — rezervor fenoli bruți; 13 — vas descompunere piridine; 14 — rezervor ape cu sulfat de amoniu; 15 —rezervor piridine brute.

Defenolarea fracțiunii denaftalinizate și a celorlalte fracțiuni care conțin fenoli decurge în patru etape principale:

1) extracția fenolilor sub formă de fenolați;
2) evaporarea soluțiilor brute;
3) punerea în libertate a fenolilor;
4) anhidrizarea și recuperarea amestecului fenolic.

Recuperarea componenților utili (alchilbenzeni, indan, inden și naftalină) din uleiul neutru necesită două faze principale: rafinarea (pentru îndepărtarea compușilor cu azot), urmată de separarea prin distilare a fracțiunii indenice polimerizabile.

Studiul efectuat a furnizat elementele necesare selectării condițiilor de lucru pentru experimentările care au avut la bază schema tehnologică de principiu din figura 4. Aceasta urmărește schema de operații din figura 3 minimizînd numărul utilajelor aferente, funcție de timpul tehnologic cerut de operația respectivă.

Produsele finale obținute au fost analizate și caracterizate, cele complexe au fost testate de beneficiar la nivel de laborator sau pilot, pentru valorificările propuse în tabelul 3.

Tabelul 3

PRODUSE RECUPERATE DIN FRACȚIUNEA FENOLICĂ INDIGENĂ

Produs	% gr	Direcția de valorificare
Fenol, min. 96%	8,8	bachelite
Tricrezoli	11,2	industria electrotehnică
Xilenoli	2,2	rășină LR 1022
Naftalină, min. 94%	6,7	hidrofinare catalitică
Fracțiune ușoară	17,8	solvent
Fracțiune indenică	22,1	rășini indenice
Concentrat naftalinic	31,2	aditiv pentru betoane

Conform bilanțului de materiale rezultat din experimentări prin prelucrarea fracțiunii fenolice indigene în direcțiile de valorificare propuse vor rezulta produse în proporțiile din tabelul 3.

Concluzii

În concluzia studiului privind compoziția fracțiunii fenolice indigene se poate spune că, în linii mari, aceasta se încadrează în valorile citate de literatură exceptînd conținutul de naftalină, care este în cele mai multe cazuri depășit.

Procedeul prezentat, folosește numai materiale indigene, asigurîndu-se o recuperare de peste 90% din potențial a 6—7 componenți valoroși utilizați în continuare în alte domenii, cu efecte economice favorabile. Procesul poate fi abordat și în variantă continuă, fiind ușor de urmărit și controlat. Eficiența economică sporește prin recircularea la defenolare a soluției de fenolați, situație în care se simplifică problemele ridicate de coroziune și de apele reziduale și se reduc consumurile specifice de reactanți. De asemenea, tehnologia își îmbunătățește indicatorii tehnico-economici printr-un amplasament situat în vecinătatea sursei de materie primă, deoarece se simplifică problemele de transport și se asigură o prelucrare centralizată, cu returnarea fluxurilor secundare (naftalină, ape reziduale etc.) în procesul de bază, soluție adoptată, de altfel, și pe plan mondial.

NOTAȚII ȘI SIMBOLURI

N — naftalină
CNF — compuși nefenolici, exclusiv naftalină
CF — compuși fenolici
F — fenol
O — *o*-crezol
M — *m*-crezol
P — *p*-crezol
X — xilenoli

Bibliografie

1. * * * Rev. Chim. (București), 31, nr. 9, 1980, p. 869.
2. LITVINENKO, M. S., Himiceschie produkti koksovanie, ISD, Tehnika, Kiev, 1977.
3. FRANCK, H. G. și COLLIN, G. „Steinkohlenteer", Springler Verlag, Ber in, Heidelberg, New-York, 1969.
4. WINKLER, H. J. „der Steinkohlenteer und Seine Aufarbeitung", Verlag Glückauf, GMBH, Essen, 1965.
5. COLLIN, G., Chemie für Labor und Betrieb, 1969, p. 249.
6. PANCOV, G. I. și PAȚ, B. H., Himia Tverdova Topliția, 3, 1969, p. 93.
7. KUBICKA, R. și KVAPIL, Z., Brenntoff Chemie, 46, nr. 3, 1980, p. 66.
8. MARCUS, G. A., Koks i Khimia, 10, 1974, p. 29.
9. EISENLOHR, K. H. și GROB, K., Brevet S.U.A. nr. 3277185 1966.
10. STILL, C., Brevet R.F.G., nr. 1144287, 1965.

Intrat în redacție: 24.IV.1986

ALEXANDRU BÂRHALĂ
DORIN DURA
CRISTIAN TELEA
SOFIA CĂLIN
IULIA CONTINEANU

Studiul reacţiei $CO_2 + H_2$ în fază omogenă, la temperaturi înalte

C. Z.: 662.763: 51.124

S-a studiat cinetica reacţiei omogene $CO_2 + H_2$ în condiţii dinamice la grade de conversie mici (~5%) pe intervalul de temperatură 1 000—1 250 K, prin măsurători gravimetrice şi cromatografice. Constanta de viteză măsurată $k = 2{,}9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{75 \cdot 5000}{RT}\right)$ $cm^{3/2} mol^{-1/2} s^{-1}$ se compară cu valoarea calculată din constantele de viteză ale reacţiilor elementare conform mecanismului de reacţie admis.

The kinetics of the $CO_2 + H_2$ homogeneous reactions under dynamic conditions and at low conversions (~5%) over a temperature range of 1 000—1 250 K by gravimetric and gas-chromatographic measurements was studied. The rate constant was: $k = 2.9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{75 \cdot 5000}{RT}\right)$ $cm^{3/2}\ mol^{-1/2}\ s^{-1}$ which corresponds to the value calculated starting from the rate constant of the accepted elementary reaction mechanism.

Изучалась кинетика гомогенной реакции $CO_2 + H_2$ в динамических условиях при низкой степени конверсии (~5%), в интервале температур 1 000—1 250 K, с помощью гравиметрических и хроматографических измерений. Измеренная константа скорости $к = 2{,}9.10^{14} \exp\left(-\frac{75.5000}{RT}\right)$ $см^{3/2} \cdot моль^{-1/2} \cdot сек^{-1}$ сопоставима со значением, определенным из констант скорости элементарных реакций согласно принятому механизму реакции.

Cererea crescîndă de gaz natural pentru combustie şi ca materie primă pentru industria chimică, raportată la resursele naturale limitate, a făcut să crească interesul pentru cărbune ca sursă de combustibil gazos. Un astfel de proces include obţinerea gazului de sinteză conţinînd CO_2 şi CO prin reacţia C cu oxigen şi vapori de apă supraîncălziţi şi apoi hidrogenarea catalitică la CH_4 şi alte hidrocarburi. Compoziţia gazelor rezultate este determinată de raportul CO_2/H_2, natura catalizatorului (oxizi metalici de Fe, Cr, Ni, Zn, Rh, Pd) şi condiţiile de lucru.

Reacţia $CO + H_2O = CO_2 + H_2, \Delta H = -41{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$ este printre cele mai vechi reacţii catalitice aplicate industrial pentru obţinerea H_2 în sinteza NH_3. Pentru reacţia inversă $H_2 + CO_2 = CO + H_2O$, conversia de echilibru este mică la temperaturi moderate, aproximativ 3% la 195—225°C, faţă de 0,05% limita de măsurare.

Reacţiile radicalice la temperaturi moderate decurg cu o viteză suficient de mare, astfel încît echilibrul în gazul de apă este stabilit rapid. Pe de altă parte, există divergenţe între diferiţi autori privind posibilitatea reacţiei omogene în vase de sticlă în intervalul 600—900 K.

Chim. ALEXANDRU BÂRHALĂ, dr. chim. CRISTIAN TELEA, chim. SOFIA CĂLIN şi chim. IULIA CONTINEANU, ICECHIM — Bucureşti Centrul de Chimie Fizică.
Chim. DORIN DURA, Ministerul Industriei Chimice — Bucureşti.

Mecanismul de reacţie admis este cel propus de Bradford [1], cu următoarele etape elementare:

$$\text{— întreţinere:} \quad H_2 + M \xrightarrow{k_1} 2H \qquad (I)$$

$$\text{— propagare:} \quad H + CO_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CO + OH \qquad (II)$$

$$OH + H_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H + H_2O \qquad (III) \qquad (1)$$

$$\text{— întrerupere:} \quad 2H + M \xrightarrow{k_{-1}} H_2 \qquad (I')$$

unde M este o moleculă în fază gazoasă.

Diferitele etape ale mecanismului propus de Bradford intervin în multe alte reacţii, cum ar fi: reacţiile $CO_2 + H_2$ în prezenţa urmelor de O_2, reacţia $CO + H_2O$ pe cărbune, reacţia $H_2 + O_2$ între a doua şi a treia limită de explozie, reacţiile în flacără de CO + aer.

Această lucrare corelează datele de cinetică microscopică a reacţiilor radicalice cu constanta globală de viteză determinată experimental şi mărimi termodinamice tabelate, calculul compoziţiei de echilibru şi neechilibru plecînd de la un anumit mecanism de reacţie.

Partea experimentală

Schema instalaţiei de lucru este dată în figura 1, iar în figura 2 este prezentat, în detaliu, reactorul

de cuarț. Numai CO_2 a fost purificat prin trecere prin coloane de catalizator, pentru îndepărtarea O_2, și prin anhidronă și silicagel, pentru îndepărtarea H_2O.

Concentrațiile gazelor reactante în amestec cu argon sînt realizate prin reglarea debitelor, păstrînd un timp de contact de ordinul secundelor, astfel încît

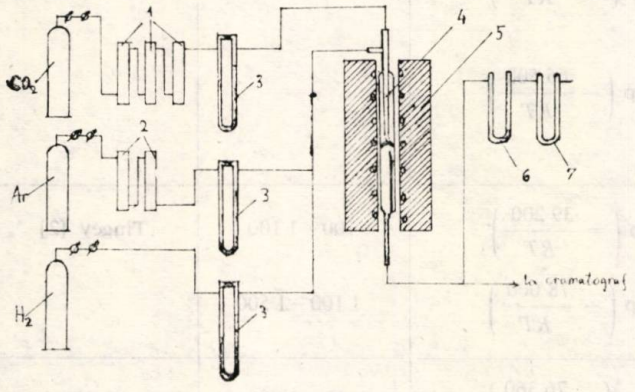


Fig. 1. Schema instalației:
1, 2 — turnuri de purificare; *3* — debitmetre; *4* — reactor; *5* — cuptor; *6, 7* — fiole de cîntărire.

gradul de conversie să fie sub 5%. Variind viteza de curgere la compoziție și temperatură constantă, se observă o proporționalitate directă între timpul de reacție și viteza de reacție, cu o perioadă de inhibiție sub o secundă, datorată probabil timpului necesar pentru a atinge concentrația staționară a atomilor și radicalilor. Este de notat că preîncălzirea separată a gazelor și amestecarea lor direct în zona de reacție (fig. 2) exclude, practic complet, influența perioadei inițiale de stabilire a concentrației de echilibru a radicalilor.

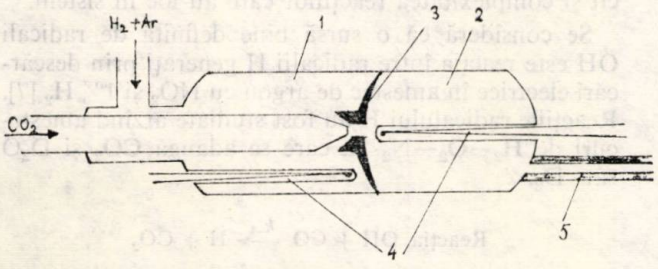


Fig. 2. Reactor de cuarț:
1 — zonă de încălzire; *2* — zonă de reacție; *3* — amestecător; *4* — termocuple; *5* — capilar de ieșire a produșilor de reacție.

Cinetica reacției a fost urmărită prin dozarea CO_2 pe ascarit, a H_2O pe anhidronă, simultan cu măsurători cromatografice pe coloane de site moleculare 5 Å. În produșii de reacție, pe lîngă CO_2 și H_2 nereacționați au fost detectați doar CO și H_2O în raport molar 1 : 1.

Influența raportului suprafața reactorului / volumul reactorului (S/V) asupra mersului reacției depinde de temperatură. La temperaturi peste 850°C, viteza de reacție nu este afectată de creșterea raportului S/V, pe cînd între 750—850°C viteza de reacție crește mult, ceea ce indică prezența reacțiilor heterogene.

Deși sub 800°C T i n g e y [2] recunoaște efectul suprafeței vasului, consideră că influență preponderentă o au impuritățile, în speță O_2, așa cum de fapt a fost sugerat mai demult [4]. La 790°C, viteza crește de 22 de ori cînd O_2 crește de la 5 p.p.m. la 11 p.p.m., pe cînd la 900°C, aceeași creștere a concentrației O_2 mărește viteza de reacție de numai 5—6 ori.

Măsurătorile au fost efectuate pe intervalul de temperatură 1 000—1 250 K și au dus la următoarea expresie a vitezei de reacție:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k[H_2]^{1/2}[CO_2] \qquad (2)$$

din care s-a determinat $k = 2{,}9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{75.500}{RT}\right)$ $cm^{2/3}\,mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

În tabelul 1, sînt redate comparativ expresiile vitezelor de reacție și valorile constantelor de viteză

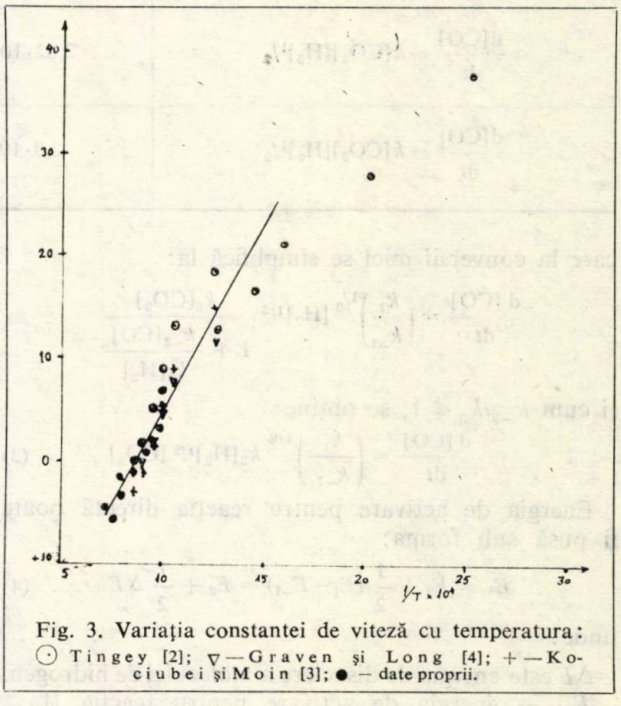


Fig. 3. Variația constantei de viteză cu temperatura:
⊙ T i n g e y [2]; ▽ — G r a v e n și L o n g [4]; + — K o c i u b e i și M o i n [3]; ● — date proprii.

din literatură. Așa cum se observă și din figura 3, valoarea determinată în această lucrare este apropiată de cea obținută de K o c i u b e i [3], lucru explicabil de altfel, deoarece montajele experimentale sînt similare și totodată diferite de cele utilizate de L o n g [4] și T i n g e y [2], care nu folosesc gaze preîncălzite.

Rezultate și discuții

Plecînd de la mecanismul propus de B r a d f o r d și considerînd concentrația staționară a radicalilor H și OH, se obține următoarea expresie a vitezei de reacție:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [H_2]^{1/2} \frac{k_2[CO_2]}{1 + \frac{k_{-2}[CO]}{k_3[H_2]}} \cdot$$

$$\cdot \left[1 - \frac{k_{-2}\,k_{-3}[CO][H_2O]}{k_2 k_3 [CO_2][H_2]}\right]$$

Tabelul 1

VITEZE DE REACȚIE ȘI CONSTANTE DE VITEZĂ

Viteză de reacție	Constantă de viteză, k, $cm^3/^2mol^{1/2}\ s^{-1}$	Domeniu de temperatură, K	Indicații bibliografice
$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{k[CO_2][H_2]^{1/2}}{1 + A[CO]}$ $A = 6{,}93 \cdot 10^5\ (cm^3 \cdot mol^{-1})$	$9{,}5 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{56\,000}{RT}\right)$	1 100—1 400	Graven și Llng [4]
$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k[H_2O][CO]^{1/2}}{1 + B[H_2]^{1/2}}$ $B = 2{,}18 \cdot 10^6 (cm^3/^2 \cdot mol^{1/2})$	$2{,}52 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{65\,500}{RT}\right)$		
$\frac{d[CO]}{dt} = k[CO_2][H_2]^1/_2$	$7{,}6 \cdot 10^7 \exp\left(=\frac{39\,200}{RT}\right)$	700—1 100	Tingey [2]
	$1{,}2 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{78\,000}{RT}\right)$	1 100—1 500	
$\frac{d[CO]}{dt} = k[CO_2][H_2]^1/_2$	$2{,}02 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{76\,360}{RT}\right)$	1 000—1 500	Kociubei și Moin[3]
$\frac{d[CO]}{dt} = k[CO_2][H_2]^1/_2$	$2{,}9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{75\,500}{RT}\right)$	1 000—1 250	Date proprii

care la conversii mici se simplifică la:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [H_2]^{1/2} \frac{k_2[CO_2]}{1 + \frac{k_{-2}[CO]}{k_3[H_2]}}$$

și cum $k_{-2}/k_3 \ll 1$, se obține:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2[H_2]^{1/2}[CO_2] \qquad (3)$$

Energia de activare pentru reacția directă poate fi pusă sub forma:

$$E_+ = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1}) = E_2 + \frac{1}{2}\Delta E \qquad (4)$$

unde:

ΔE este energia de disociere a moleculei de hidrogeni

E_2 — energia de activare pentru reacția II.

Știind că:

$$\Delta E = 103\ kcal \cdot mol^{-1}\ [5]$$

și:

$$\Delta E_2 = E_2 - E_{-2} = 2{,}5\ kcal \cdot mol^{-1}\ [6]$$

$$E_{-2} = 7\ kcal \cdot mol^{-1}$$

se obține: $E_2 = 32\ kcal \cdot mol^{-1}$, $E_+ = 84\ kcal \cdot mol^{-1}$, valoare care se poate compara cu cea determinată experimental: 75,5 $kcal \cdot mol^{-1}$.

Observînd că reacția (II) este endotermă, $\Delta H = 25\ kcal \cdot mol^{-1}$, $E_{-2} \leqslant 10\ kcal \cdot mol^{-1}$ și $k_2 < k_3$, se poate considera că radicalii OH formați reacționează rapid, astfel încît $[OH] \ll [H]$, atunci reacția de inițiere decurge la echilibru, echilibrul radicalilor **H** și OH este stabilit rapid prin reacția (III), iar concentrațiile de CO și CO_2 sînt determinate de reacția (II).

În acest fel:

$$k = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2 = K_1^{1/2}\, k_2 \qquad (5)$$

unde K_1 este constanta de echilibru pentru disocierea H_2.

Dependența de temperatură a constantelor de viteză a reacțiilor elementare a fost calculată corelînd valorile din literatură pentru temperaturi date, cu valorile obținute din constantele de echilibru, pe tot intervalul de temperatură.

Dificultățile în măsurători directe ale reacțiilor radicalice privesc atît realizarea unei surse de radicali, cît și complexitatea reacțiilor care au loc în sistem.

Se consideră că o sursă bine definită de radicali OH este reacția între radicalii H generați prin descărcări electrice în amestec de argon cu NO_2 și 1% H_2 [7]. Reacțiile radicalului H au fost studiate arzînd amestecuri de $H_2-O_2-N_2$, la care se adaugă CO_2 și D_2O sau D_2.

$$\text{Reacția } OH + CO \xrightarrow{k_{-2}} H + CO_2$$

În literatură, există date concordante pentru constanta de viteză la 300 K: [Dixon-Lewis [8] $k_{-2} = 1{,}15 \cdot 10^{11}\ cm^3\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$., Herron [9, 10] $k_{-2} = 0{,}9 \cdot 10^{11} cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$., Greiner [11] $k_{-2} = 0{,}89 \cdot 10^{11} cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$].

La temperaturi înalte, se poate obține k_{-2} măsurînd viteza de apariție a CO_2 în flacăra de hidrocarburi $+O_2$, în ipoteza că OH a atins valoarea de echilibru [12, 13].

În fine, se poate calcula k_{-2} din k_2 determinat experimental [14, 15] și constanta de echilibru [5].

Luînd pentru k_{-2} la 300 K o valoare medie $1 \cdot 10^{11} cm^3\ mol^{-1} \cdot s^{-1}$, se obține din reprezentarea grafică (fig. 4 și tabelul 2):

$$k_{-2} = 2{,}92 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{639}{RT}\right) cm^3 \cdot mol^{-1} s^{-1} \qquad (6)$$

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTEI k_2 CU TEMPERATURA

T, K	1 072	1 100	1 200	1 300	1 380	1 650	1 720	1 850	1 950
ln k_2	26,19⊙	25,71+	26,1+	26,4+	25,91□	26,9∅ 27,6	26,26□	26,0∅ 27,1	27,5∅

Obs: ⊙ calculat din k_2 [13] și K_2; +calculat din k_2 [5] și K_2; □ valori experimentale [13]i ∅ valori experimentale [12].

Reacțiile
$$\begin{cases} OH + CO \xrightarrow{k_{-2}} H + CO_2 \\ OH + H_2 \xrightarrow{k_{-3}} H + H_2O \end{cases}$$

Viteza relativă k_{-3}/k_{-2} a fost determinată direct de Baldwin [16] la 773 K: $k_{-3}/k_{-2} = 4{,}5$, de

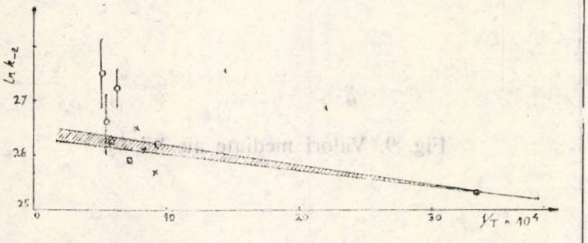


Fig. 4. Dependența k_{-2} de temperatură.

Ung și Back [17] între 473—623 K : $k_{-2}/k_{-3} = 0{,}032 \exp\left(\frac{4000}{RT}\right)$ și de Hoare [18] între 400—650 K.

Considerînd ca mai înainte $k_{-2} = 1 \cdot 10^{11}$, se poate afla $k_{-3}/k_{-2} = 0{,}04$ la 300 K, luînd $k_{-3} = 4 \cdot 10^9$ [Dixon-Lewis [14] $k_{-3} = 3{,}9 \cdot 10^9$, Del Greco și Kaufmann [7] $k_{-3} = 4{,}3 \cdot 10^9$, Greiner [11] $k_{-3} = 4 \cdot 10^9$].

La temperaturi înalte, k_{-3}/k_{-2} a fost calculat din k_3 și k_2 determinate experimental [15] și din constantele de echilibru.

Reprezentînd grafic (fig. 5) rezultă:

$$k_{-3}/k_{-2} = 54{,}6 \exp\left(-\frac{4300}{RT}\right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

și înlocuind k_{-2} se obține:

$$k_{-3} = 1{,}59 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{4940}{RT}\right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1} \quad (7)$$

Reacția $H + CO_2 \xrightarrow{k_2} OH + CO$

La 1072 K, Dixon-Lewis [14] obține $k_2 = 8{,}4 \cdot 10^8 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ iar Fenimore și Jones [15] $k_2 = 310 \cdot^{12} \exp\left(-\frac{33 \cdot 300}{RT}\right)$ cm³·mol⁻¹·s⁻¹ în domeniul de temperatură 1 200—1 350 K. Pe tot intervalul de temperatură, se poate calcula k_2 din k_{-2} determinat anterior și constanta de echilibru K_2.

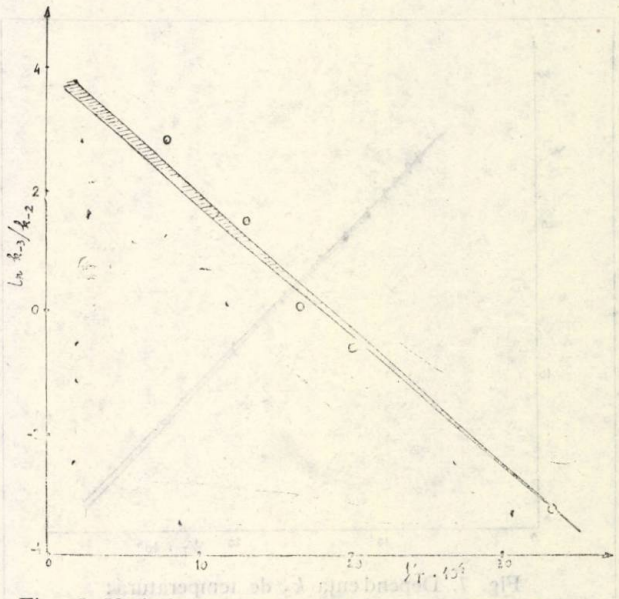


Fig. 5. Variația raportului k_{-3}/k_{-3} cu temperatu[r]a

Datele obținute conduc, așa cum se vede din figura 6, la:

$$k_2 = 9{,}6 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{25.100}{RT}\right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (8)$$

Reacția $H + H_2O \xrightarrow{k_3} OH + H_2$

O valoare mediată pentru k_3 (fig. 7) a fost obținută din k_{-3} și k_3, din k_{-3}/k_{-2} și K_3/K_2, care conduc la

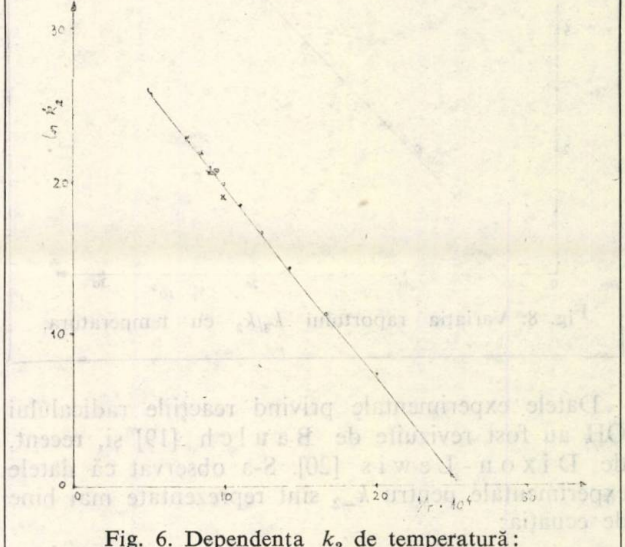


Fig. 6. Dependența k_2 de temperatură:
● valori din K_2, x-ref. [15], ⊙-ref. [14].

k_3/k_2 (fig. 8) și valorile exprimentale ale lui Fenimore și Jones [15]:

$$k_3 = 0{,}9 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20.300}{RT}\right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (9)$$

Consistența expresiilor obținute se poate verifica obținînd k_2 și k_{-3} din constantele de echilibru, constantele de viteză ale reacțiilor radicalului OH, k_{-2} și k_3, și datele experimentale pentru reacțiile radicalului H (fig. 9 și 10).

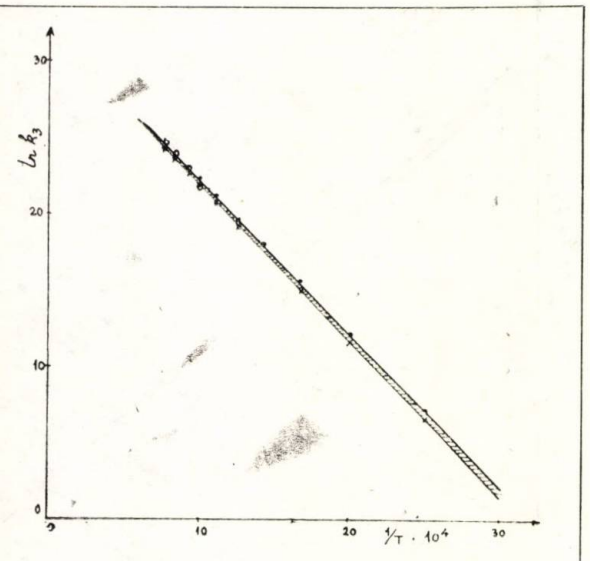


Fig. 7. Dependența k_3 de temperatură:
○ – ref. [15]; ● k_3/k_2 unde se înlocuiește k_2; x—K_3 unde se înlocuiește k_{-3}.

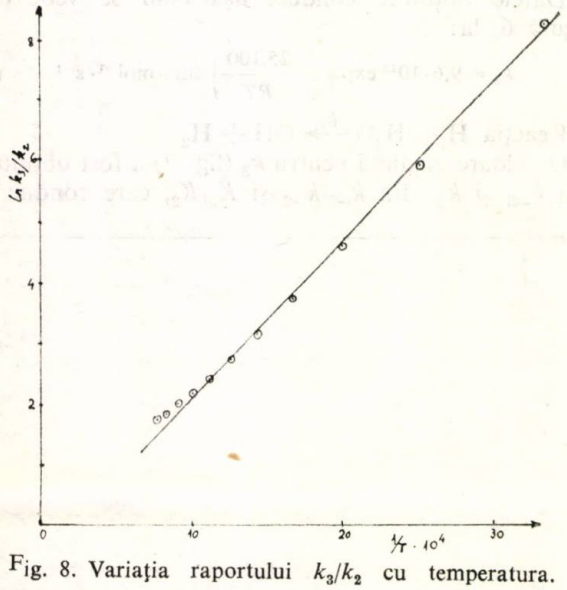


Fig. 8. Variația raportului k_3/k_2 cu temperatura.

Datele experimentale privind reacțiile radicalului OH au fost revizuite de Baulch [19] și, recent, de Dixon-Lewis [20]. S-a observat că datele experimentale pentru k_{-2} sînt reprezentate mai bine de ecuația:

$$k_{-2} = 1{,}5 \cdot 10^4 \, T^{1,3} \exp\left(\frac{389}{RT}\right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

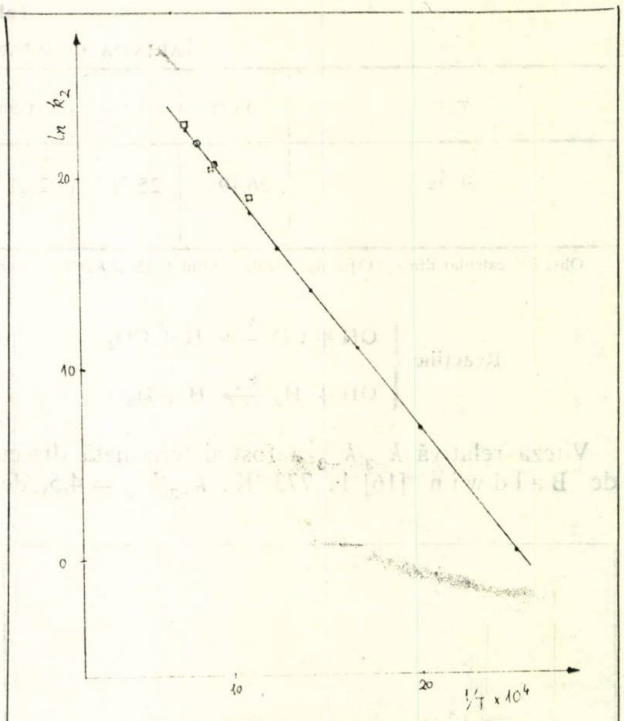


Fig. 9. Valori mediate ale lui k_2.

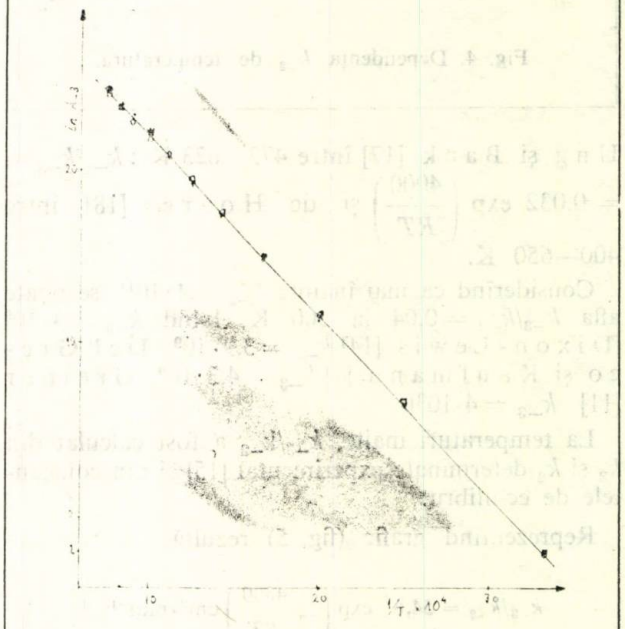


Fig. 10. Valori mediate ale lui k_{-3}

care prezintă o curbură la temperaturi joase, explicată în literatură pe baza teoriei complexului activat [21].

Se observă că valoarea calculată pentru constanta globală de viteză din constantele de viteză ale reacțiilor elementare conform mecanismului Bradford concordă satisfăcător cu valoarea obținută experimental.

Nu este clar în ce fel efectele impurităților, în special O_2, și raportul S/V determină constanta de viteză și, eventual, mecanismul de reacție. S-a observat însă [22] că la echilibru și presiuni scăzute, reacția decurge cu formare de O_2. De unde presupunerea că desfășurarea reacției la echilibru poate să explice influența O_2 la grade de conversie mici.

Compoziţia de echilibru este determinată de următoarele reacţii elementare [23]:

1. $H + CO_2 \rightleftarrows CO + OH$
2. $HO_2 + H \rightleftarrows HO + HO$
3. $HO_2 + H \rightleftarrows H_2O + O$
4. $HO_2 + H \rightleftarrows H_2 + O_2$
5. $HO_2 + O \rightleftarrows HO + O_2$
6. $HO_2 + HO \rightleftarrows H_2O + O_2$
7. $H + O_2 \rightleftarrows HO_2$
8. $HO_2 + HO_2 \rightleftarrows H_2O_2 + O_2$
9. $HO + HO \rightleftarrows H_2O_2$
10. $HO + HO \rightleftarrows H_2O + O$
11. $HO + O \rightleftarrows H + O_2$
12. $HO + H \rightleftarrows H_2O$
13. $O + O_2 \rightleftarrows O_3$
14. $O_3 + H \rightleftarrows HO + O_2$
15. $H + H \rightleftarrows H_2$

Înlănţuirea reacţiilor arată ca în figura 11.

Identificînd reacţiile globale pe cicluri care duc la formarea de produşi şi însumînd, se obţine următoarea ecuaţie globală:

$$H_2 + 3\,CO_2 \rightleftarrows H_2O + 3\,CO + O_2 \qquad (10)$$

Un mecanism de reacţie care explică formarea O_2 prin intermediul radicalului HO_2 ar putea fi:

— iniţiere: $H_2 \longrightarrow 2H$

— propagare:
$$H + CO_2 \longrightarrow OH + CO$$
$$H + OH \longrightarrow H_2O \qquad (11)$$
$$OH + OH \rightleftarrows HO_2$$
$$HO_2 \longrightarrow H + O_2$$

— întrerupere: $H + H \longrightarrow H_2$

La grade de conversie mici, nu se formează HO_2 şi compoziţia de echilibru este calculată din:

$$H_2 + CO_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

Atunci gradul de avansare a reacţiei ξ, este dat de expresia:

$$\zeta = \frac{\sqrt{(x_{CO_2} - x_{H_2})^2 K_p^2 + 4 x_{CO_2} x_{H_2} K_p} - K_p}{2(1 - K_p)} \qquad (12)$$

în care x reprezintă fracţia molară, în amestecul iniţial iar K_p — constanta de echilibru exprimată prin presiuni parţiale.

La 800 K şi concentraţie echimoleculară, $\xi = 0{,}164$ comparativ cu $\xi = 0{,}163$ măsurat de Ratajczykova [22].

Prezenţa O_2 ca produs de reacţie arată că, pe măsură ce ξ creşte, se modifică raportul între CO_2 şi H_2 care reacţionează, aşa cum de fapt este sugerat şi de ecuaţia globală.

Concluzii

1. Cinetica reacţiei $CO_2 + H_2$ a fost studiată la grad de conversie mic, în regim dinamic, amestecînd gazele direct în zona de reacţie. S-a verificat că:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k[CO_2][H_2]^{1/2}$$

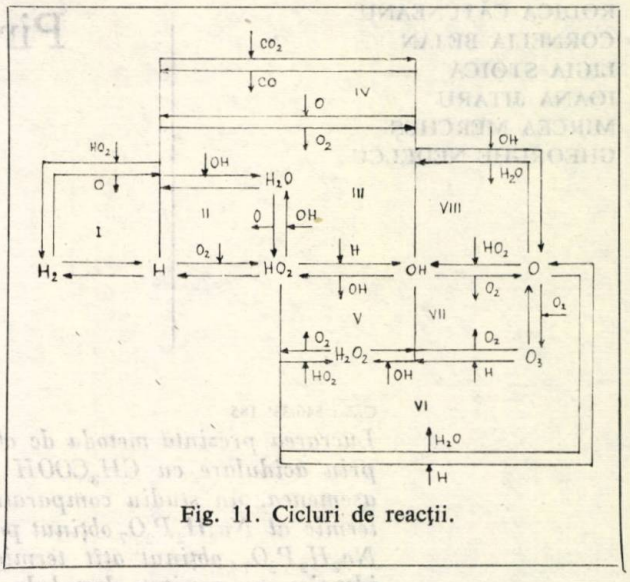


Fig. 11. Cicluri de reacţii.

şi s-a măsurat $k = 2{,}9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{75.500}{RT}\right)$ cm$^{3/2}$ · mol$^{-1/2}$ · s^{-1}.

2. Corelînd date din literatură pentru constantele de viteză ale reacţiilor elementare la anumite temperaturi şi constanta de echilibru pe tot intervalul de temperatură, s-au calculat constantele de viteză ale reacţiilor elementare care intervin în mecanismul Bradford, din care s-au obţinut:

$$k = (k_1/k_{-1})^{1/2} k_2$$

3. Pentru a se explica prezenţa O_2 în produşii de reacţie, s-a propus un mecanism care include formarea O_2 prin intermediul radicalului HO_2. La presiune atmosferică, compoziţia de echilibru calculată din date termodinamice este foarte apropiată de cea determinată experimental.

Bibliografie

1. BRADFORD, B. W. J. Chem. Soc. 1933, p. 1 557.
2. TINGEY, G. L. J. Phys. Chem. 70, 1966, p. 1 406.
3. KOCIUBEI, V. F. şi MOIN, F. B. Kinetica i Kataliz. 10, 1969, p. 1 203.
4. GRAVEN, W. M. şi LONG, F. J. J. Amer. Chem. Soc. 76, 1954, p. 2 506.
5. GURVICH, L. V. şi colab. ,,Termodinamiceskie svoistva indivudualnîh vestcestvo'' Izd. Akad. Nauk., URSS, Moscova, 1962.
6. INGLES, O. G. Trans. Faraday Soc. 48, 1952, p. 706.
7. DEL GRECO, F. P. şi KAUFMANN, F. Disc. Faraday Soc., 33, 1962 p. 128.
8. DIXON-LEWIS, G., WILSON, W. E., şi WESTENBERG, A. A. J. Chem. Phys. 44, 1966, p. 2 877.
9. HERRON, J. T. J. Chem. Phys. 45, 1966, p. 1 854.
10. WILSON, W. E. jr. şi O'DONOVAN, J. T. J. Chem. Phys. Lett. 47, 1967, p. 5 455.
11. GREINER, N. R. J. Chem. Phys. 45, 1967, p. 2 795.
12. WESTENBERG, A. A. şi FRISTUM, R. M. J. Phys. Chem. 65, 1961, p. 591.
13. JOST, W., SCHECKER, H. G. şi WAGNER, H. Gg. Z. Phys. Chem, (Frankfurt) 45, 1965, p. 47.
14. DIXON-LEWIS, G., SUTTON, M. M. şi WILLIAMS, A. W., Trans. Faraday Soc., 61, 1965, p. 55.
15. FENIMORE, C. F. şi JONES, G. W. J. Phys. Chem. 62, 1958, p. 1 578.
16. BALDWIN, P. R., JACKSON, D., WALKER, R. W., şi WECHSTER. S. J. Symp. Combust. 10th Cambridge, Anglia, 1964, p. 423.
17. UNG, A. Y. M. şi BACK, R. A. Canad. J. Chem. 42, 1964, p. 753.
18. HOARE, D. E. Nature 194, 1962, p. 283.
19. BAULCH, D. L., DRYSDALE, D. D., HORNE, D. G. şi LLOYD, A. C. ,,Evaluated Kinetics Data for High Temperature Reactions'' 1, Butterworths, Londra, 1972.
20. DIXON-LEWIS, G. în ,,Comprehensive Chemical Kinetics'' 17, Ed Bamford, C. H. şi Tipper, C. F. R. 1977, p. 206.
21. BAULCH, D. L. şi DRYSDALE, D. D. Combust. Flames. 23, 1974, p. 215.
22. RATJCZYKOVA, I. Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim. 20, 1972, p. 691, 699.
23. HOFZUMAHAUS, A. şi STUHL, F. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88. 1984, p. 557.

Intrat în redacţie: 28.I.1986

RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA
IOANA JITARU
MIRCEA MERCHEŞ
GHEORGHE NEDELCU

Pirofosfat acid de sodiu. III

C.Z.: 546.33' 185

Lucrarea prezintă metoda de obţinere a $Na_2H_2P_2O_7$ pe cale umedă, prin acidulare cu CH_3COOH glacial, a $Na_4P_2O_7$. Se prezintă, de asemenea, un studiu comparativ spectral roentgenografic, (IR) şi termic al $Na_2H_2P_2O_7$ obţinut pe cale termică şi umedă. Se constată că $Na_2H_2P_2O_7$ obţinut atît termic, cît şi umed sînt produse unitare, identice, cu puritate destul de avansată.

The results obtained in the wet synthesis of $Na_2H_2P_2O_7$ by acidulation of $Na_4P_2O_7$ with glacial acetic acid are presented. A comparative spectral (X and IR) and thermal study of $Na_2H_2P_2O_7$ obtained by wet and thermic methods is presented, too. These two compounds ($Na_2H_2P_2O_7$ obtained by thermic and wet method) are unitary, identical products, with high enough purity.

В работе изложен метод получения $Na_2H_2P_2O_7$ мокрым способом, подкислением $Na_4P_2O_7$ ледяной CH_3COOH. Приводится, также, сравнительное рентгено и ИК спектральное, как и термическое изучение полученного термическим и мокрым путями $Na_2H_2P_2O_7$. Констатируется, что $Na_2H_2P_2O_7$, полученный как термическим, так и мокрым путем является унитарным, идентичным продуктом, достаточно высокой степени чистоты.

Pirofosfatul acid disodic poate fi obţinut atît sub forma unui cristalohidrat $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$, cît şi anhidru [1,2]. Cristalohidratul se obţine din soluţie apoasă, la o temperatură mai mică de 14°, 3 iar forma anhidră prin calcinare, sau prin deshidratarea hexahidratului, la o temperatură de circa 36°C.

Pirofosfatul acid de sodiu, obţinut prin calcinarea fosfatului diacid de sodiu, în funcţie de condiţiile de lucru, poate fi un produs unitar sau un amestec de diverse forme de fosfaţi condensaţi [1, 3].

Pentru a se stabili puritatea pirofosfatului acid de sodiu obţinut prin calcinarea fosfatului monosodic în condiţiile stabilite în [4] s-a întreprins un studiu chimic şi fizico-chimic asupra acestui produs. Astfel, în [5], s-a stabilit că dozarea spectrofotometrică a conţinutului total de P_2O_5 furnizează date suficiente pentru determinarea în primă aproximaţie a purităţii pirofosfatului acid disodic. Analiza prin schimb ionic completînd informaţiile asupra naturii speciilor condensate, ce pot constitui impurităţi în pirofosfatul acid disodic, se recomandă a fi utilizată numai în cazul în care conţinutul total de P_2O_5 este diferit de cel teoretic (63,96%).

Corelînd datele din literatură cu cele obţinute în acest studiu, s-a observat că pirofosfatul disodic obţinut pe cale umedă este mult mai pur decît cel termic [5—7].

Datorită acestor observaţii, toate analizele chimice şi fizico-chimice ale pirofosfatului diacid de sodiu termic au fost raportate la cel umed.

Obţinerea pirofosfatului diacid de sodiu pe cale umedă

Datele din literatură arată că acidularea cu acid acetic glacial a pirofosfatului neutru de sodiu duce la un pirofosfat diacid de sodiu de puritate avansată. Din această cauză, s-a întreprins un studiu pentru a se stabili condiţiile optime de obţinere a unui pirofosfat diacid prin această metodă, experimentările efectuîndu-se într-o instalaţie termostatată (alcătuită dintr-un balon cu trei gîturi) variind diverşi parametri (volumul de CH_3COOH glacial, concentraţia soluţiei de pirofosfat neutru, temperatura şi timpul de reacţie).

În toate experimentările, s-a adoptat următorul mod de lucru: soluţia de $Na_4P_2O_7$, de o anumită concentraţie, s-a introdus în balonul cu trei gîturi şi s-a adus la temperatura dorită, apoi s-a adăugat HCH_3COO glacial dintr-o pîlnie picurătoare, sub agitare continuă, într-un interval de timp de 30 min, după care s-a continuat agitarea un anumit timp. Cristalele de $Na_2H_2P_2O_7$ formate s-au filtrat la vid, s-au spălat de 3—4 ori cu apă distilată răcită la 10°C şi s-au uscat în etuvă, la o temperatură de 60°C.

Dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. dr. ing. LIGIA STOICA, dr. chim. IOANA JITARU, dr. chim. MIRCEA MERCHEŞ şi dr. chim. GHEORGHE NEDELCU, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Din datele experimentale (tabelul 1) se constată că se poate obține un randament de 67% în următoarele condiții:

Tabelul 1

VARIAȚIA PARAMETRILOR CE CONDIȚIONEAZĂ RANDAMENTUL DE OBȚINERE A $Na_2P_2O_7$ UMED.

Nr. crt.	CH_3COOH, ml	Concentrația soluției de $Na_4P_2O_7$, ml	Temp. °C	Timp, min	Rand. η %	P_2O_5 total %
1	100	10	40	180	66,7	63,89
2	150	10	40	180	66,7	63,92
3	200	10	40	180	66,7	63,92
4	100	6	40	180	58,3	63,87
5	100	8	40	180	58,33	63,90
6	100	12	40	180	—	—
7	100	10	30	180	—	—
8	100	10	35	180	58,33	63,89
9	100	10	40	180	66,7	63,87
10	100	10	50	180	29,1	64,5
11	100	10	40	60	—	—
12	100	10	40	120	33,3	63,89
13	100	10	40	240	67,7	63,90
14	100	10	40	300	67,5	63,92

— volumul de HCH_3COO = 100 ml/150 ml soluție $Na_4P_2O_7$;
— concentrația soluției de $Na_4P_2O_7$ = 10%;
— temperatura de reacție = 35°C;
— timpul de reacție = 180 min.

Randamentul obținut în aceste condiții este superior celui indicat în literatură [5—7] ca fiind de maximum 50%.

Pentru o bună caracterizare a $Na_2H_2P_2O_7$, s-a întreprins un studiu röntgenografic, de absorbție în infraroșu și termodiferențial.

Caracterizarea fazală a $Na_2H_2P_2O_7$ prin analiză röntgenografică

Diagrama de difracție a razelor X fiind caracteristică fiecărei substanțe, ea poate furniza date suplimentare asupra compoziției și, ca atare, s-au efectuat röntgenogramele $Na_2H_2P_2O_7$ obținute pe cale termică și umedă (fig. 1), ale $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, NaH_2PO_4 și NaH_2PO_4 deshidratat în prealabil, la temperatura de 160°C (fig. 2).

Röntgenogramele $Na_2H_2P_2O_7$ obținut pe cale termică și umedă sînt identice în privința distanțelor interplanare, corespunzînd cu cele din ASTM fișa 10—192 și [9] (tabelul 2), ceea ce dovedește că ambele substanțe sînt unitare, confirmînd rezultatele analizei chimice.

Röntgenogramele $Na_2H_2P_2O_7$ obținut pe cale termică și umedă se diferențiază, însă, în privința gradului de cristalinitate. Considerînd gradul de cristalinitate al $Na_2H_2P_2O_7$ obținut pe cale umedă ca fiind 100%, cel obținut termic are cristalinitatea maximum 50% aceasta datorită complexității reacțiilor în fază solidă.

Röntgenogramele materiilor prime utilizate la prepararea $Na_2H_2P_2O_7$ prin calcinare arată că o deshidratare a $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ la 160°C conduce la un

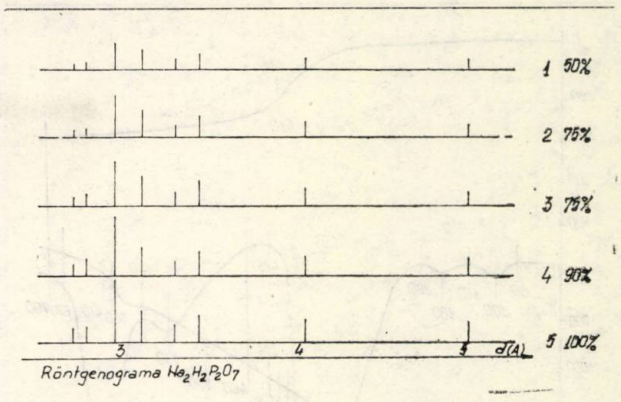


Fig. 1. Röntgenograma $Na_2H_2P_2O_7$

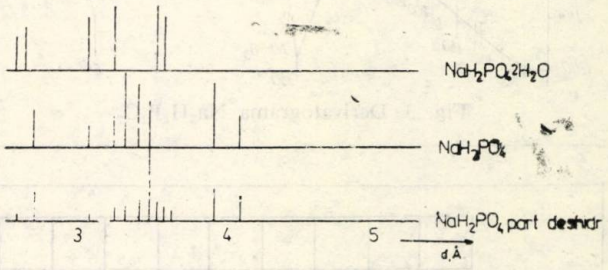


Fig. 2. Röntgenograma $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$; NaH_2PO_4 și NaH_2PO_2 parțial deshidratat

Tabelul 2

DISTANȚELE INTERPLANARE LA $Na_2H_2P_2O_7$

d, nm		
ASTM	calcinat	umed
2,93	2,92	2,93
3,09	3,05	3,09
3,43	3,40	3,43
4,05	4,05	4,05
5,01	5,01	5,01
3,29	3,29	3,29
2,75	2,75	2,75
2,72	2,72	2,72

produs neuniform, cu o compoziție apropiată de a NaH_2PO_4 anhidru, dar cu un conținut oarecare de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

Constatarea semnalată în [4], că utilizarea NaH_2PO_4 sau a $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ nu influențează calitatea $Na_2H_2P_2O_7$, se explică prin reacțiile care au loc în prima etapă, și anume pierderea apei de cristalizare pînă la temperatura de circa 150°C, după care începe condensarea grupărilor PO_4, prin eliminarea unei molecule de apă din constituția sării acide. Acest mecanism a fost confirmat de analiza termodiferențială (fig. 3).

Analiza spectrală în infraroșu

Spectrele de vibrație în IR ale pirofosfatului diacid de sodiu obținut pe cale uscată și umedă sînt identice (fig. 4), o dovadă în plus asupra compoziției celor două substanțe. În tabelul 3 sînt prezentate frecven-

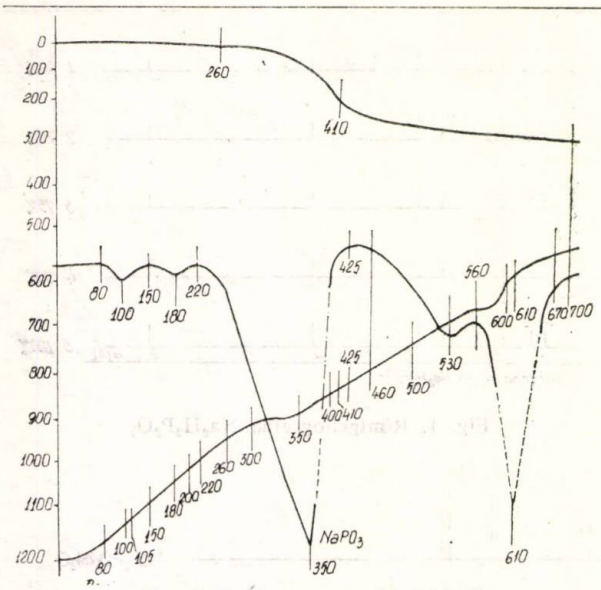


Fig. 3. Derivatograma $Na_2H_2P_2O_7$

ţele de vibraţie în IR caracteristice. Atribuirea acestor frecvenţe s-a făcut pe baza datelor de literatură [6, 8]. Spectrele în IR ale celor doi compuşi cuprind numai benzi caracteristice vibraţiilor celor două grupări care intră în constituţia pirofosfatului acid de sodiu: gruparea PO_3^{2-} şi gruparea P—O—P (tabelul 3).

În acest fel, alura generală a spectrelor în IR confirmă identitatea celor două produse ca şi structura chimică.

Analiza termodiferenţială

Comportarea la temperatură a celor două forme de pirofosfat diacid de sodiu s-a urmărit printr-o analiză termică.

Totodată, s-a studiat şi comportarea la temperatură a $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ în scopul explicării întregului proces tehnologic propus.

În figura 5 se redau derivatogramele $Na_2H_2P_2O_7$ obţinut prin cele două procedee, iar în figura 6, derivatograma $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

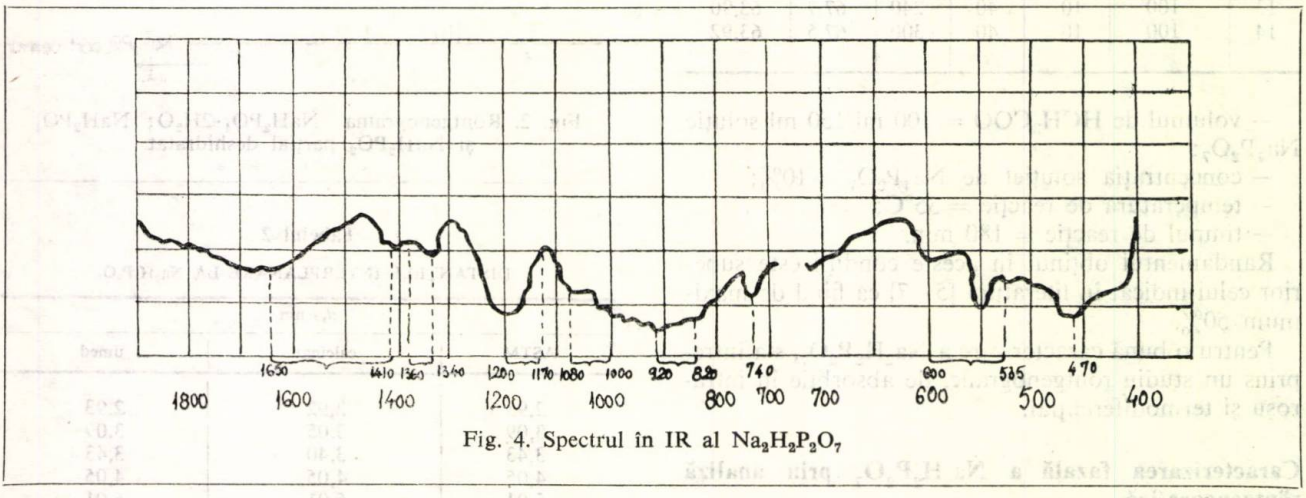


Fig. 4. Spectrul în IR al $Na_2H_2P_2O_7$

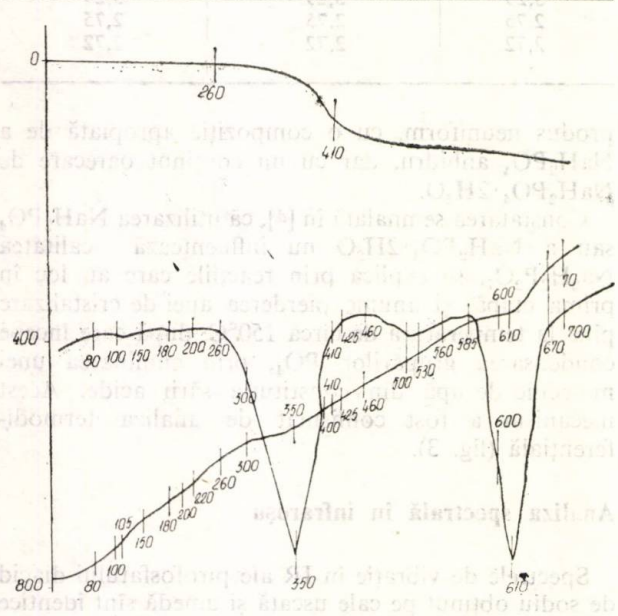


Fig. 5. Derivatograma $Na_2H_2P_2O_7$

Tabelul 3

FRECVENŢELE ÎN IR CARACTERISTICE ŞI ATRIBUIREA LOR

$\bar{\nu}$, cm^{-1}	Atribuirea probabilă	
416	δ_s PO_3^{2-}	$\delta(PO_3)$
462	δ_s PO_3^{2-}	
519	δ_{as} PO_3^{2-}	
544	δ_{as} PO_3^{2-}	
586	δ_{as} PO_3^{2-}	
730	ν_s P—O—P	
890	ν_{as} P—O—P	
960	ν_s PO_3^{2-}	$\nu(PO_3)$
1 098 —	ν_{as} PO_3^{2-}	
1 158—1 187	ν_{as} PO_3^{2-}	
1 335	δ OH	
1 390	δ OH	
1 420	γ P=O	

Tabelul 4

TRANSFORMĂRILE TERMICE POSIBILE LA ÎNCĂLZIREA $Na_2H_2P_2O_7$ ŞI $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

Produsul	Interval de temperatură, °C	ΔM, %	Transformări posibile
$Na_2H_2P_2O_7$ (termic)	100	0	eliminare urme de apă
	265—345—440	8	$n Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{345} H_2O + 2(NaPO_3)_n$-sare Maddrell
	440—510—550	0	$3\ (NaPO_3)_n \rightarrow {}_n(NaPO_3)_3$
	560—625—680	0	$(NaPO_3)_3 \rightarrow (NaPO_3)_3$ sare Kuroll topire
	680		topire
$Na_2H_2P_2O_7$ (umed)	100	0,5	eliminare H_2O
	180	0,5	eliminare H_2O
	220—350—425	9	$n Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{350} H_2O + 2(NaPO_3)_n$ sare Maddrell
	460—530—560	0	$3(NaPO_3)_n \rightarrow 2(NaPO_3)_3$
	560—610—670	0	$(NaPO_3)_3 \rightarrow (NaPO_3)$ sare Kuroll
	670	0	topire
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	90	0,3	eliminare umiditate higroscopică
	90—130—180	22	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2H_2O + NaH_2PO_4$
	180—200—275	7,5	$2NaH_2PO_4 \rightarrow H_2O + Na_2H_2P_2O_7$
	275—330—400	8,6	$Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow H_2O + 2\ (NaPO_3)_n$ sare Maddrell
	450—480—500	0	$3(NaPO_3)_n \rightarrow {}_n(NaPO_3)_3$ — sare Maddrell
	560—610—620	0	$(NaPO_3)_3 \rightarrow (NaPO_3)_3$ — sare Kuroll
	650	0	topire

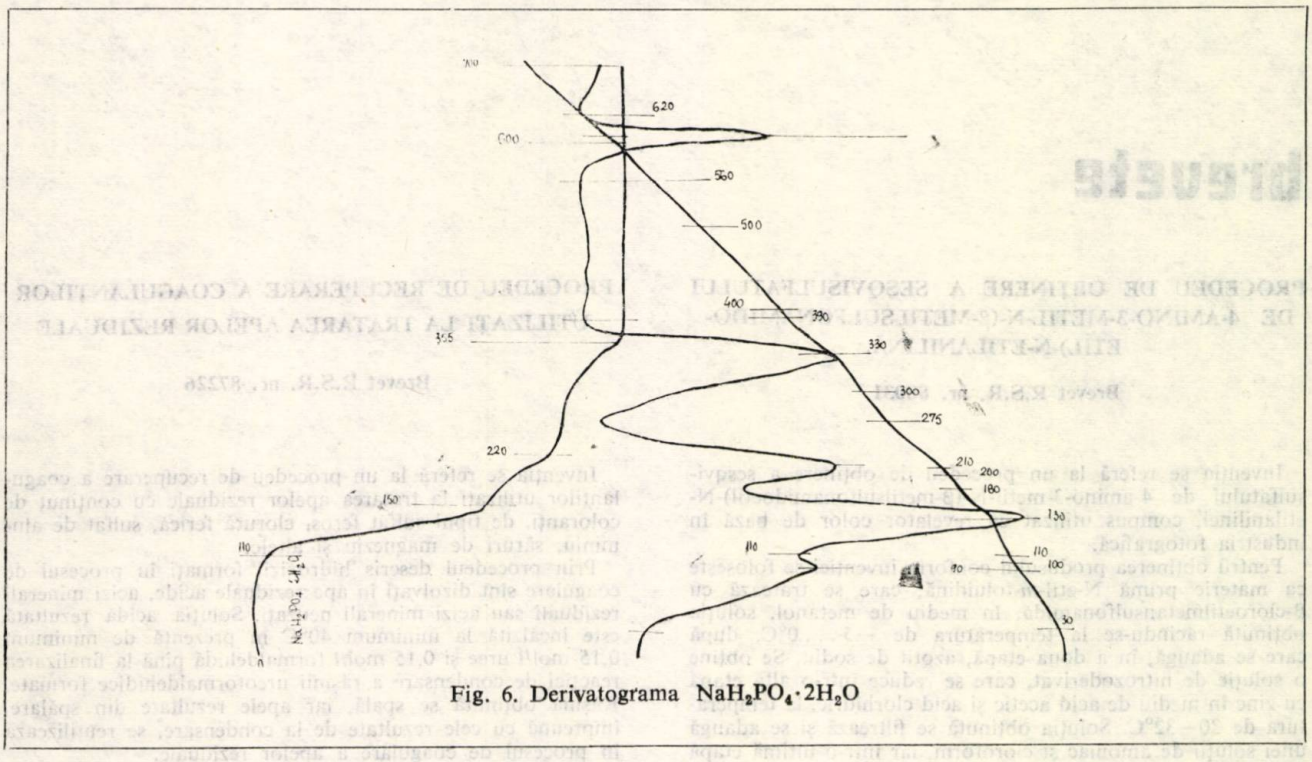


Fig. 6. Derivatograma $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

Derivatogramele pirofosfatului diacid de sodiu obţinut prin procedeul termic sau umed fiind identice, confirmă ipoteza identităţii celor două produse, în tabelul 4 interpretîndu-se efectele termice pe baza datelor din literatură.

Din analiza derivatogramelor pirofosfatului diacid de sodiu termic şi umed, rezultă că acesta este o substanţă bine definită, anhidră, care la circa 350°C se condensează în continuare, prin eliminare de apă, trecînd în sare Maddrell, iar la temperaturi de peste 400°C condensarea continuă prin rearanjare structurală.

Atribuirea acestor transformări s-a făcut prin comparare cu efectele termice ale fosfatului diacid de sodiu (fig. 6) şi cu datele din literatură.

Derivatograma $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ arată că în intervalul 180—275°C au loc eliminarea unei molecule de apă intramoleculare şi condensarea tetraedrelor PO_4, cu formarea ionului $P_2O_7^{4-}$. Se constată că efectul maxim este în intervalul 200—220°C, confir-

mîndu-se astfel rezultatele practice, care au condus la stabilirea unor condiţii optime de calcinare la obţinerea $Na_2H_2P_2O_7$ [4].

Tehnici de lucru

Röntgenogramele s-au înregistrat la un aparat de difracţie tip TUR-M-61, utilizînd radiaţia K_α a Cu şi un filtru de Ni, pentru radiaţiile K_β.

Analiza spectrală s-a efectuat pe un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss Jena în pastilă de KBr, iar pentru analiza termică s-a folosit un derivatograf tip Q 1500 D, cu o variaţie de temperatură de 10°/min., cu etalon de Al_2O_3 şi creuzet de Pt. S-a lucrat în regim static.

Concluzii

Pirofosfatul diacid de sodiu obţinut prin calcinarea fosfatului monoacid, în condiţiile stabilite [4], este un produs pur, unitar conţinînd numai ioni $P_2O_7^{4-}$, fapt dovedit prin analiză chimică, prin schimb ionic [5], precum şi prin analiza spectrală în IR şi röntgenografică.

Analiza termică a fosfatului monoacid hidratat (utilizat ca materie primă la obţinerea $Na_2H_2P_2O_7$ termic) justifică puritatea maximă a produsului obţinut prin calcinare la 200°C, precum şi necesitatea menţinerii riguroase a temperaturii de calcinare.

Pirofosfatul diacid de sodiu, obţinut în soluţie prin acidularea cu acid acetic a pirofosfatului tetrasodic, duce, de asemenea, la un produs unitar, pur şi cu un grad mai înalt de cristalinitate. Dovada acestor afirmaţii o constituie analiza chimică şi spectrală în IR, ca şi cea röntgenografică, iar analiza termică a ambelor specii arată o comportare normală ca a tuturor fosfaţilor, adică o condensare avansată la sare Maddrell, trimetafosfat şi sare Kuroll.

Bibliografie

1. VAN WAZER, J. R., „Phosphorus and its compounds" Izd. Inostr. Liter, Moscov , 1962
2. CLEM, A., Brevet S.U.A. nr. 394960, 1976.
3. AUDRIETH, L. F. şi BELL, R. N., Inorg. Syntheses, 3, 1950, p. 85.
4. CĂTUNEANU, R., BEJAN, C., STOICA, L., DINCULESCU, M. şi BICHER, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 7, 1984, p. 609.
5. CĂTUNEANU, R., BEJAN, C., STOICA, L., DINCULESCU, M. şi BICHER, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 10, 1984, p. 922.
6. CLAUDINE, M. Bull. Chim. France, 10, 1961, p. 1 719.
5. KIRK, R. E. şi OTHMER, D. F., „Encyclopedia of Chemical Technology", 7 Interscience Publishers, 15, 1968 p. 241.
8. NAKAMOTO, K., „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Interscience, New York, 1970.

Intrat în redacţie: 6.XI.1985

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A SESQVISULFATULUI DE 4-AMINO-3-METIL-N-(β-METILSULFONAMIDO-ETIL)-N-ETILANILINĂ.

Brevet R.S.R. nr. 88031

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a sesqvisulfatului de 4-amino-3-metil-N-(β-metilsulfonamidoetil)-N-etilanilinei, compus utilizat ca revelator color de bază în industria fotografică.

Pentru obţinerea produsului conform invenţiei se foloseşte ca materie primă N-etil-*m*-toluidină, care se tratează cu ß-cloroetilmetansulfonamidă, în mediu de metanol, soluţia obţinută răcindu-se la temperatura de −5 . . . 0°C, după care se adaugă, în a doua etapă, azotit de sodiu. Se obţine o soluţie de nitrozoderivat, care se reduce într-o altă etapă cu zinc în mediu de acid acetic şi acid clorhidric, la temperatura de 30−32°C. Soluţia obţinută se filtrează şi se adaugă unei soluţii de amoniac şi cloroform, iar într-o ultimă etapă se separă straturile cloroformice, care se tratează cu acid sulfuric în mediu de etanol, formîndu-se sesqvisulfatul respectiv, care se purifică în modul cunoscut.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul simplificării fluxului tehnologic, pentru obţinerea produsului final în patru etape distincte, fără separarea intermediarilor.

Dosar nr. 113186
Data înregistrării: 03.01.1984
Data publicării: 30.10.1985
Int. Cl.[3]: CO7C87/46// CO7C43/79
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

PROCEDEU DE RECUPERARE A COAGULANŢILOR UTILIZAŢI LA TRATAREA APELOR REZIDUALE

Brevet R.S.R. nr. 87226

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a coagulanţilor utilizaţi la tratarea apelor reziduale cu conţinut de coloranţi, de tipul sulfat feros, clorură ferică, sulfat de aluminiu, săruri de magneziu şi altele.

Prin procedeul descris hidroxizii formaţi în procesul de coagulare sînt dizolvaţi în ape reziduale acide, acizi minerali reziduali sau acizi minerali neuzaţi. Soluţia acidă rezultată este încălzită la minimum 40°C în prezenţă de minimum 0,15 mol/l uree şi 0,15 mol/l formaldehidă pînă la finalizarea reacţiei de condensare a răşinii ureoformaldehidice formate. Răşina obţinută se spală, iar apele rezultate din spălare, împreună cu cele rezultate de la condensare, se reutilizează în procesul de coagulare a apelor reziduale.

Avantajul procedeului constă în aceea că, printr-un consum redus de energie, se înlătură obţinerea de resturi, coloranţii fiind recuperaţi prin înglobarea în răşina fenolformaldehidică, iar soluţia rezultată de la spălarea răşinilor este reutilizată în procesele de coagulare.

Dosar nr. 111394
Data înregistrării: 24.06.1983
Data publicării: 30.08.1985
Int. Cl[3]: CO2F 1/58// CO8G8/10
Titular: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, Bucureşti.

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare

I. Elaborarea modelului și a algoritmului de calcul

C. Z.: 66.048.4: 681.5.015

Se prezintă un model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare a amestecurilor multicomponente. Se stabilește o nouă metodă teoretică de determinare a temperaturii lichidului de pe talerele coloanei, ce permite eliminarea calculelor iterative. S-a creat astfel posibilitatea renunțării la majoritatea ipotezelor simplificatoare utilizate la simularea dinamică a proceselor de rectificare și s-au putut dezvolta în model atît considerente hidrodinamice, cît și cinetica procesului de transfer de masă. Modelul propus și algoritmul de calcul corespunzător sînt folosite în cadrul unei aplicații în care a fost simulată perioada cea mai dinamică a unui proces de rectificare a unui amestec de trei componenți, respectiv, pornirea pînă la intrarea în regim staționar.

The present paper, belonging to a series of four, presents a new model for the dynamic simulation of multicomponent rectification processes. The main contribution of this work is represented by the original, non-iterative, theoretical method for the calculation of the liquid equilibrium temperature on the plates. This simplification enables the elimination of most of the currently yet adopted simplifying assumption. As a consequence, hydrodynamic and mass transfer considerations were also included in the model. In order to exemplify the use of the mathematical model and of the subsequent computational algorithm, the most dynamic period of a rectification process, i.e. the start up period, is simulated, for a three component, ten plates rectification column.

Представлена новая модель динамического симулирования процессов ректификации многокомпонентных смесей. Дается новый теоретический метод определения температуры жидкости на тарелках колонны, позволяющий избежать итерационные расчеты. Была создана таким образом возможность отказаться от большинства упрощающих гипотез, использующихся при динамическом симулировании процессов ректификации и стало возможным развивать в модели как гидродинамические соображения, так и кинетику процесса массопередачи. Предлагаемая модель и соответствующий алгоритм расчета используются в примерном симулировании наиболее динамического периода процесса ректификации трехкомпонентной смеси, т.е. от пуска до установления стационарного режима.

Exploatarea automată a proceselor de separare și, în ultimă instanță, conducerea optimală cu ajutorul calculatoarelor de proces necesită cercetarea comportării dinamice a respectivelor sisteme. Pînă în prezent, aceasta s-a efectuat fie pe baza unor modele aproximative [1, 2], utilizate pentru cerințele practice imediate puse de conducerea automată a proceselor de fracționare, fie cu ajutorul unor modele mai riguroase [3, 4]. Bazate pe bilanțuri de materiale și căldură și pe echilibrul lichid — vapori, acestea conțin, totuși, un număr apreciabil de ipoteze simplificatoare [5].

Originalitatea modelului expus în cadrul acestei lucrări constă în elaborarea unei noi modalități de stabilire a temperaturii lichidului de pe talerele coloanei, prin care se elimină calculele iterative corespunzătoare. Ca urmare, s-au creat premisele renunțării la majoritatea ipotezelor simplificatoare utilizate pînă în prezent în simularea dinamică a proceselor de rectificare. În acest sens este demn de menționat faptul că modelul elaborat descrie coloane alcătuite din talere reale, conforme cu cinetica proceselor de transfer de masă, ceea ce reprezintă, de asemenea, o tratare originală a tematicii abordate.

Elaborarea modelului

Pentru descrierea proceselor de rectificare a amestecurilor multicomponente în coloane cu talere s-au considerat următoarele ipoteze simplificatoare [6]:

1) pe fiecare taler se realizează o amestecare perfectă;

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

2) cantităţile de vapori din zonele dintre talere sînt neglijabile, în raport cu cele de lichid de pe talere;

3) zestrea de lichid a deversorului nu se tratează în mod special;

4) transferul de căldură interfazic este mult mai intens decît cel de masă, astfel că vaporii ce părăsesc talerul sînt consideraţi a avea aceeaşi temperatură cu lichidul de pe taler, respectiv temperatura de fierbere corespunzătoare compoziţiei în faza lichidă.

Consecinţele cele mai importante le are prima ipoteză (în special cu cît diametrul coloanei este mai mare), efectele celorlalte ipoteze fiind, în general, sub limita preciziei determinării unor constante fizice din model (de exemplu, coeficienţii de difuziune) şi, oricum, mult sub limita de precizie generată de ipoteza regimului de amestecare perfectă.

Se consideră că amestecul supus rectificării conţine m componenţi, numerotarea talerelor făcîndu-se în

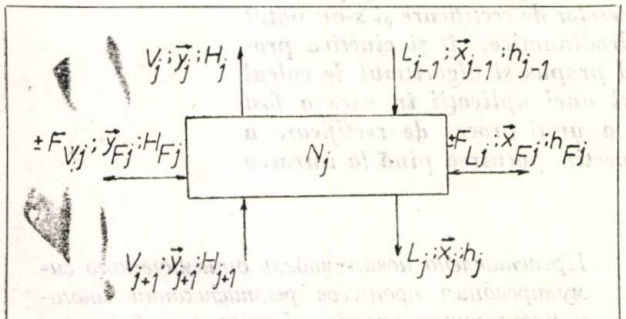


Fig. 1. Talerul j cu fluxurile incidente şi emergente.

modul uzual, de la vîrful către baza coloanei, respectiv de la 1 la n. În figura 1 se prezintă talerul j împreună cu debitele incidente şi emergente.

În scopul obţinerii unui grad sporit de generalitate, s-a considerat posibilitatea de alimentare şi de evacuare pe orice taler şi în orice stare termică a alimentării. În modelele expuse în literatură se impune, de regulă, un anumit taler de alimentare, descris corespunzător [7]. În cele ce urmează, dacă pe un taler nu există introducere din sau evacuare către exteriorul coloanei, respectivele debite F_{Lj} şi F_{Vj} vor fi nule.

Punctul de plecare în elaborarea modelului dinamic îl constituie definirea ecuaţiilor de bilanţ de materiale în regim nestaţionar, scrise pentru fiecare taler j:

— bilanţul global de materiale:

$$\frac{dN_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j \pm F_{Lj} \pm F_{Vj} \qquad j=1...n \quad (1)$$

— bilanţurile parţiale de materiale pentru m-1 componenţi:

$$\frac{d(\varphi N_j x_{ij})}{dt} + \frac{d[(1-\varphi) N_j y_{ij}]}{dt} = L_{j-1} x_{ij-1} + V_{j+1} y_{ij+1} - L_j x_{ij} - V_j y_{ij} \pm F_{Lj} x_{Fij} \pm F_{Vj} y_{Fij} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m-1 \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \quad (2)$$

După cum se observă, în conformitate cu ipoteza regimului amestecării perfecte pe taler, concentraţiile de evacuare sînt egale cu concentraţiile de pe taler. Întrucît zestrea de vapori a talerului este de cîteva ordine de mărime mai mică decît zestrea de lichid, se poate considera $\varphi = 1$. Ţinînd cont de aceasta şi descompunînd termenul stîng al relaţiei (2) rezultă:

$$\frac{d(N_j x_{ij})}{dt} = N_j \frac{dx_{ij}}{dt} + x_{ij} \frac{dN_j}{dt} \quad (3)$$

Substituind relaţia (3) în relaţia (2) şi explicitînd termenul dx_{ij}/dt se obţine:

$$\frac{dx_{ij}}{dt} = \frac{1}{N_j} [L_{j-1}(x_{ij-1} - x_{ij}) + V_{j+1}(y_{ij+1} - x_{ij}) - V_j(y_{ij} - x_{ij}) \pm F_{Lj}(x_{Fij} - x_{ij}) \pm F_{Vj}(y_{Fij} - x_{ij})] \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m-1 \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \quad (4)$$

În mod obişnuit, în dimensionarea sau simularea coloanelor de rectificare determinarea temperaturii corespunzătoare unei anumite compoziţii se obţine prin rezolvarea iterativă, numerică, pentru fiecare taler, a următoarei ecuaţii neliniare:

$$\sum_{i=1}^{m} \gamma_{ij} P_{ij} x_{ij} = p_j \qquad j = 1 \ldots n \quad (5)$$

Cea mai frecventă şi disponibilă formă de exprimare a presiunilor de vapori este prin intermediul relaţiei Antoine:

$$P_{ij} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T_j + C_i}\right) \quad (6)$$

Definind constanta de echilibru lichid—vapori k_{ij} a componentului i de pe talerul j ca fiind:

$$k_{ij} = \gamma_{ij} \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T_j + C_i}\right)/p_j \quad (7)$$

relaţia (5) devine:

$$\sum_{i=1}^{m} k_{ij} x_{ij} = 1 \qquad j = 1 \ldots n \quad (8)$$

Ţinînd cont de faptul că în regim dinamic constantele de echilibru k_{ij} se modifică în timp prin intermediul variabilelor conţinute în expresia (7), diferenţierea ecuaţiei (8) conduce la:

$$\sum_{i=1}^{m} \left(x_{ij} \frac{dk_{ij}}{dt} + k_{ij} \frac{dx_{ij}}{dt}\right) = 0 \qquad j = 1 \ldots n \quad (9)$$

unde derivata dk_{ij}/dt poate fi scrisă ca:

$$\frac{dk_{ij}}{dt} = \frac{dk_{ij}}{dT_j} \frac{dT_j}{dt} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \quad (10)$$

Considerînd $\gamma_{ij} = 1$ (cazul amestecurilor ideale) se obţine:

$$\frac{dk_{ij}}{dT_j} = \frac{B_i k_{ij}}{(T_j + C_i)^2} \quad (11)$$

Substituind relaţiile (10) şi (11) în relaţia (9) şi explicitînd pe dT_j/dt, rezultă următorul set de ecuaţii diferenţiale care permit calculul temperaturii de pe

fiecare taler în raport cu variațiile corespunzătoare ale compoziției dx_{ij}/dt:

$$\frac{dT_j}{dt} = -\frac{\sum_{i=1}^{m} k_{ij}\frac{dx_{ij}}{dt}}{\sum_{i=1}^{m}\frac{B_i k_{ij} x_{ij}}{(T_j + C_i)^2}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (12)$$

Corecta utilizare a relației originale (12) implică integrarea cu condițiile inițiale T_{oj} obținute prin rezolvarea ecuației (8). De reținut faptul că această rezolvare iterativă se face o singură dată, pentru stabilirea condițiilor inițiale.

Semnificația fizică a noii proceduri de calcul este următoarea: dacă la momentul inițial temperaturile de pe talere sînt cele de fierbere corespunzătoare compozițiilor și presiunilor totale respective, variațiile în timp ale temperaturii vor fi în concordanță cu modificările concentrațiilor, astfel ca lichidul să se afle în continuare în fierbere.

Întrucît prin modul de scriere a ecuațiilor de bilanț de materiale se dispune de variațiile compoziției în timp a numai $m-1$ componenți (rel. 4) pentru utilizarea practică a relației (12) se procedează astfel: se exprimă concentrația componentului m în funcție de concentrațiile celorlalți componenți:

$$x_{mj} = 1 - \sum_{i=1}^{m-1} x_{ij} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (13)$$

și se derivează în raport cu timpul:

$$\frac{dx_{mj}}{dt} = -\sum_{i=1}^{m-1}\frac{dx_{ij}}{dt} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (14)$$

După substituția relației (14) în relația (12) se obține, în final, forma utilizabilă a acesteia:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^{m-1}\frac{dx_{ij}}{dt}(k_{mj} - k_{ij})}{\sum_{i=1}^{m}\frac{B_i k_{ij} x_{ij}}{(T_j + C_i)^2}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (15)$$

Pentru calculul debitului molar de vapori V_j se scrie ecuația de bilanț termic a talerului j în regim nestaționar:

$$\frac{d(N_j h_j)}{dt} = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j h_j - V_j H_j \pm F_{Lj} h_{Fj} \pm \pm F_{Vj} H_{Fj} - q_j \qquad j = 1 \ldots n \qquad (16)$$

Se desface termenul stîng:

$$\frac{d(N_j h_j)}{dt} = N_j\frac{dh_j}{dt} + h_j\frac{dN_j}{dt} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (17)$$

Rescriind derivata dh_j/dt ca:

$$\frac{dh_j}{dt} = \frac{dh_j}{dT_j}\frac{dT_j}{dt} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (18)$$

și ținînd cont de faptul că:

$$\frac{dh_j}{dT_j} = c_{pj} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (19)$$

relația de bilanț termic (16) devine:

$$N_j c_{pj}\frac{dT_j}{dt} + h_j\frac{dN_j}{dt} = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j h_j - V_j H_j \pm F_{Lj} h_{Fj} \pm F_{Vj} H_{Fj} - q_j \qquad j = 1 \ldots n \qquad (20)$$

Înlocuind dN_j/dt în relația anterioară, conform relației (1), și ordonînd termenii rezultă:

$$N_j c_{pj}\frac{dT_j}{dt} = L_{j-1}(h_{j-1} - h_j) + V_{j+1}(H_{j+1} - h_j) - V_j(H_j - h_j) \pm F_{Lj}(h_{Fj} - h_j) \pm F_{Vj}(H_{Fj} - h_j) - q_j \qquad j = 1 \ldots n \qquad (21)$$

Substituind în relația (15) derivatele dx_{ij}/dt conform relației (4), se obține expresia:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{N_j\sum_{i=1}^{m}\frac{B_i k_{ij} x_{ij}}{(T_j + C_i)^2}}\left[L_{j-1}\sum_{i=1}^{m-1}(x_{ij-1} - x_{ij})(k_{mj} - k_{ij}) + V_{j+1}\sum_{i=1}^{m-1}(y_{ij+1} - x_{ij})(k_{mj} - k_{ij}) - V_j\sum_{i=1}^{m-1}(y_{ij} - x_{ij})(k_{mj} - k_{ij}) \pm F_{Lj}\sum_{i=1}^{m-1}(x_{Fij} - x_{ij})(k_{mj} - k_{ij}) \pm \pm F_{Vj}\sum_{i=1}^{m-1}(y_{Fij} - x_{ij})(k_{mj} - k_{ij})\right] \qquad j = 1 \ldots n \qquad (22)$$

Prin substituția lui dT_j/dt din relația anterioară în relația (21) și explicitînd se obține expresia de calcul al debitelor V_j:

$$V_j = \frac{1}{H_j - h_j - W_j\sum_{i=1}^{m-1}(y_{ij} - x_{ij})\Delta k_{ij}}\left\{L_{j-1}\left[h_{j-1} - h_j - W_j\sum_{i=1}^{m-1}(x_{ij-1} - x_{ij})\Delta k_{ij}\right] + V_{j+1}\left[H_{j+1} - h_j - W_j\sum_{i=1}^{m-1}(y_{ij+1} - x_{ij})\Delta k_{ij}\right] \pm F_{Lj}\left[h_{Fj} - h_j - W_j\sum_{i=1}^{m-1}(x_{Fij} - x_{Fij})\Delta k_{ij}\right] \pm \pm F_{Vj}\left[H_{Fj} - h_j - W_j\sum_{i=1}^{m-1}(y_{Fij} - x_{ij})\Delta k_{ij}\right] - q_j\right\} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (23)$$

unde s-au făcut notațiile:

$$W_j = \frac{c_{pj}}{\sum_{i=1}^{m}\frac{B_i k_{ij} x_{ij}}{(T_j + C_i)^2}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (24)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{mj} - k_{ij} \qquad i = 1 \ldots m-1; \quad j = 1 \ldots n \qquad (25)$$

Bilanțul global de materiale pentru vasul de reflux conduce la relația:

$$L_0 = \frac{R}{R+1} V_1 \qquad (26)$$

care, substituită în relaţia (23), pentru primul taler, $j = 1$, dă expresia corespunzătoare a debitului molar de vapori V_1:

$$V_1 = \frac{1}{H_1 - h_1 - W_1 \sum_{i=1}^{m-1} (y_{i1} - x_{i1})\,\Delta\, k_{i1} - \frac{R}{R+1}\left[h_0 - h_1 - W_1 \sum_{i=1}^{m-1} (x_{i0} - x_{i1})\,\Delta\, k_{i1}\right]} \cdot$$

$$\cdot \left\{ V_2 \left[H_2 - h_1 - W_1 \sum_{i=1}^{m-1} (y_{i2} - x_{i1})\,\Delta\, k_{i1} \right] \pm F_{L1} \left[h_{F1} - h_1 - W_1 \sum_{i=1}^{m-1} (x_{Fi1} - x_{i1})\,\Delta\, k_{i1} \right] \pm \right.$$

$$\left. \pm F_{V1} \left[H_{F1} - h_1 - W_1 \sum_{i=1}^{m-1} (y_{Fi1} - x_{i1})\,\Delta\, k_{i1} \right] - q_1 \right\}. \qquad (27)$$

În bilanţul termic al blazului se ţine cont fie de entalpia debitului de vapori ce vin din refierbător, fie de fluxul de încălzire a blazului, în cazul coloanelor fără refierbător exterior (încălzire directă a blazului cu manta sau serpentină, cu rezistenţă electrică la coloane de dimensiuni reduse etc.).

Debitul de lichid ce pleacă de pe un taler către cel inferior se determină cu ajutorul relaţiilor uzuale de curgere peste un deversor, ale lui Francis şi Gourley [8]:

$$Q_{Lj} = C_{\text{dev}} Z_j^{\alpha_{\text{dev}}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (28)$$

unde pentru deversor placă $C_{\text{dev}} = 1{,}84\ l_{\text{dev}}$ şi $\alpha_{\text{dev}} = 1{,}5$, iar pentru deversor circular $C_{\text{dev}} = 1{,}45\ \pi d_{\text{dev}}$ şi $\alpha_{\text{dev}} = 1{,}42$.

Se exprimă debitul volumetric în funcţie de cel molar:

$$Q_{Lj} = \frac{L_j \sum_{i=1}^{m} M_i x_{ij}}{\rho_{Lj}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (29)$$

Parametrul Z_j se calculează ca diferenţa dintre înălţimeaa medie a lichidului pe taler şi înălţimea deversorului:

$$Z_j = \frac{V_{Lj}}{S_t} - h_{\text{dev}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (30)$$

unde volumul ocupat de faza lichidă pe talerul j este:

$$V_{Lj} = \frac{N_j \sum_{i=1}^{m} x_{ij} M_i}{(1 - \varepsilon)\,\rho_{Lj}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (31)$$

Prin substituirea relaţiilor (29)—(31) în relaţia (28) şi explicitarea lui L_j rezultă:

$$L_j = \frac{C_{\text{dev}}\,\rho_{Lj}}{\sum_{i=1}^{m} x_{ij} M_i} \left[\frac{N_j \sum_{i=1}^{m} x_{ij} M_i}{(1 - \varepsilon)\, S_t\, \rho_{Lj}} - h_{\text{dev}} \right]^{\alpha_{\text{dev}}} \qquad j = 1 \ldots n \qquad (32)$$

Debitul de lichid ce părăseşte blazul coloanei se calculează considerînd menţinerea unui nivel constant în blaz. În aceste condiţii, reţinerea molară a blazului se calculează direct, fără a mai fi necesară integrarea ecuaţiei (1).

Pentru calculul presiunii vaporilor de pe talerul j se impune valoarea presiunii în blazul sau vîrful coloanei şi se calculează variaţia de presiune corespunzătoare fiecărui taler. Acest mod de calcul este identic cu cel pentru procesul în regim staţionar şi neglijează acceleraţia fazei lichide. Discretizarea impusă de integrarea numerică a ecuaţiilor diferenţiale ale modelului dinamic permite recalcularea periodică a presiunii, astfel că, deşi metoda este imperfectă din punct de vedere matematic (în realitate presiunea fiind variabilă atît în spaţiu, cît şi în timp) erorile implicate sînt neesenţiale. În cazul în care s-ar considera variaţia presiunii atît în timp, cît şi în lungul coloanei, modelul ar conţine ecuaţii cu derivate parţiale, iar rezolvarea sa ar fi incomparabil mai dificilă.

Forma ecuaţiilor de calcul al presiunii vaporilor în lungul coloanei depinde de tipul constructiv de talere. În cele ce urmează va fi considerat talerul-sită, acesta fiind, alături de cel cu supape, cel mai frecvent utilizat în prezent. În plus, talerul-sită asigură o bună amestecare [9], fiind în concordanţă cu ipoteza cea mai semnificativă a modelului. În consecinţă, pentru variaţia de presiune de pe talerele-sită se poate utiliza relaţia [10]:

$$\Delta p = \left[1{,}82 \frac{w_0^2 \rho_v}{2 \rho_L g} + \right.$$

$$\left. + \frac{4\sigma}{\rho_L g\,(1{,}3\, d_0 + 0{,}08\, d_0)} + 0{,}65\, h_{\text{dev}} + h_c \right] \rho_L g \frac{760}{1{,}013 \cdot 10^5} \qquad (33)$$

unde primul termen reprezintă pierderea de presiune la trecerea gazului prin talerul uscat, cel de-al doilea, pierderea de presiune datorită tensiunii superficiale, iar ultimii doi termeni, pierderea de presiune datorită lichidului care se găseşte pe taler. Înălţimea crestei lichidului deasupra deversorului este obţinută din următoarea expresie:

$$h_c = 2{,}84 \cdot 10^{-3} K \left[\frac{Q_L}{3\,600\, l_{\text{dev}}} \right]^{0{,}667} \qquad (34)$$

coeficientul adimensional K fiind funcţie de rapoartele l_{dev}/D şi $Q_L/l_{\text{dev}}^{2,5}$) avînd valori cuprinse între 1 şi 1,25.

Viteza vaporilor în orificiile talerului se calculează prin raportarea debitului volumetric al vaporilor la suprafaţa totală a orificiilor talerului:

$$w_0 = \frac{Q_v}{S_t \Psi} = \frac{V_j \sum_{i=1}^{m} y_{ij} M_i}{\rho_{Vj}\, S_t\, \psi} \qquad (35)$$

fracția ψ a secțiunii libere a talerului fiind, de exemplu, pentru așezarea orificiilor în triunghi echilateral cu latura a:

$$\psi = \frac{\pi d_0^2}{2\sqrt{3}\, a^2} \tag{36}$$

Substituind relațiile (29), (34) și (35) în relația (33) și efectuînd calculele, rezultă pentru talerul j:

$$\Delta p_j = \frac{0{,}00683}{\rho_{Vj}} \left(\frac{V_j \sum_{i=1}^{m} y_{ij} M_i}{\psi S_t} \right)^2 + \frac{0{,}02175\, \sigma_j}{d_0} + \\ + 0{,}0478\, \rho_{Lj} h_{\text{dev}} + 0{,}059\, \rho_{Lj}^{0,33} \left(\frac{L_j \sum_{i=1}^{m} x_{ij} M_i}{l_{\text{dev}}} \right)^{0,667} \\ j = 1 \ldots n \tag{37}$$

iar:

$$p_{j+1} = p_j + \Delta p_j \tag{38}$$

Calculul concentrațiilor componenților în faza de vapori s-a efectuat în baza exprimării eficienței talerului după Murphree, care corespunde raportului dintre variația compoziției vaporilor de pe talerul real și cea de pe talerul ideal:

$$E_{ij} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^{*} - y_{ij+1}} \quad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{39}$$

Eficiența locală după Murphree, calculată pe baza coeficientului total de transfer de masă, se exprimă astfel:

$$E_{ij} = 1 - \exp\left(-K_{Gij} S_t / V_j\right) \quad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{40}$$

Cuplînd ultimele două relații, rezultă expresia necesară calculului compoziției vaporilor ce părăsesc talerul j în funcție de compoziția vaporilor ce vin de pe talerul inferior $j+1$:

$$y_{ij} = y_{ij+1} + [1 - \exp\left(-K_{Gij} S_t / V_j\right)] \left(y_{ij}^{*} - y_{ij+1}\right) \\ \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{41}$$

Avînd în vedere aproximările pe care le introduc valorile coeficienților totali de transfer de masă K_{Gij} este puțin probabil ca să se îndeplinească condițiile $\sum_{i=1}^{m} y_{ij} = 1$ pentru $j = 1 \ldots m$. În consecință, valorile obținute pentru y_{ij} prin aplicarea relației (41) se ajustează prin înmulțirea lor $1/\sum_{i=1}^{m} y_{ij}$. S-a considerat acest mod de lucru mai satisfăcător decît varianta uzuală în care se calculează fracțiile molare a $m-1$ componenți prin relația (41), iar cel de-al m component rezultă prin diferență față de unitate. Deși în varianta adoptată în cazul de față volumul de calcul este sporit, calculîndu-se valorile tuturor coeficienților de transfer de masă, este evitată situația în care pentru $\sum_{i=1}^{m-1} y_{ij} > 1$ ar rezulta o valoare absurdă, negativă pentru y_{mj}.

Coeficienții totali de transfer de masă sînt obținuți pe baza valorilor coeficienților parțiali pentru filmele de vapori și lichid, pentru a căror evaluare în cadrul acestei lucrări s-au folosit următoarele expresii [10]:

— pentru filmul de vapori relația criterială Planovski — Kasatkin:

$$\text{Sh} = 2\, \text{Re}^{0,9}\, \text{Sc}^{0,25} \tag{42}$$

— pentru filmul de lichid:

$$\text{Sh} = 0{,}23\, \text{Re}^{1,10}\, \text{Sc}^{0,5}\, \text{Ga}^{0,24}\, \Gamma^{-1} \tag{43}$$

Exprimarea dependenței în raport cu compoziția și temperatura a proprietăților fizice ce intervin în ecuațiile modelului, și anume: densitate, viscozitate, tensiune superficială, căldură specifică, căldură de vaporizare, coeficienți de difuziune, s-a făcut prin intermediul relațiilor uzuale [8, 10].

Algoritmul de calcul

Rezumînd cele expuse anterior rezultă că modelul propus pentru simularea în regim dinamic a proceselor de rectificare a amestecurilor multicomponente conține pentru fiecare taler $m+1$ ecuații diferențiale de ordinul I : m ecuații de bilanț de materiale (1) și (4) și ecuația (15) pentru calculul variației temperaturii fazei lichide. La acestea se adaugă cele m ecuații diferențiale ce descriu blazul ($m-1$ de bilanț de materiale, reținerea molară rezultînd din condiția de volum constant și ecuația de calcul al temperaturii).

În sistemul de ecuații diferențiale intervine o serie de mărimi calculabile din expresii algebrice explicitate, respectiv:

— debitul molar de vapori ce părăsesc talerul j — relațiile (23) și (27);

— debitul molar al lichidului ce părăsește talerul j — relația (32);

— presiunea vaporilor de pe talerul j, — relațiile (37) și (38);

— compoziția vaporilor de pe talerul j — relația (41).

La rîndul lor, în expresiile anterior menționate intervine o serie de alte mărimi și de proprietăți fizice, al căror mod de calcul a fost menționat anterior.

Pentru elaborarea algoritmului de calcul a fost necesară alegerea unei metode de integrare numerică, precum și elaborarea unei scheme de ordonare a calculelor din expresiile algebrice.

În general, integrarea ecuațiilor diferențiale din cadrul modelelor proceselor de rectificare în regim dinamic expuse în literatură [5, 7 etc.] a fost posibilă cu metode simple (tip Euler), cu pași de integrare destul de mari. În cazul de față, prezența termenilor exponențiali în ecuația variației temperaturii determină ca aplicarea respectivelor metode să nu prezinte stabilitate. În consecință, s-a utilizat metoda Runge-Kutta [11], preferată în cazul de față metodelor de tip corector-predictor, care au dat rezultate apropiate, dar cu un volum sporit de calcul. Condițiile inițiale ale integrării numerice corespund valorilor la momentul de referință ales ale reținerilor (zestrei) molare N_j, concentrațiilor x_{ij} și temperaturilor T_j. Dacă valorile inițiale ale lui N_j și x_{ij} pot fi și arbitrare, în schimb cele ale temperaturilor trebuie să corespundă cu condiția de fierbere a lichidului pe taler. Pentru stabilirea acestora se presupune căderea de

presiune de pe fiecare taler şi se rezolvă prin metoda înjumătăţirii intervalului [11] ecuaţiile neliniare (5). Pentru valorile proprietăţilor fizice conform acestor temperaturi şi compoziţiilor date, se stabilesc debitele de vapori, iar apoi căderile de presiune corespunzătoare. Se recalculează temperaturile de pe talere, iar secvenţa calculelor se repetă pînă cînd diferenţele între valorile corespondente de la două iteraţii succesive devin nesemnificative.

Algoritmul expus a fost transpus într-un program modular scris în limbajul FORTRAN.

Aplicaţie numerică

În scopul unei prime testări a modelului, s-a simulat perioada de pornire pînă la intrarea în regim staţionar a unui proces de rectificare a unui amestec de trei componenţi. Componenţii şi fracţiile lor molare în amestecul supus separării sînt: benzen: 0,6; toluen: 0,3; etilbenzen: 0,1. Pentru separare s-a propus o coloană cu talere, ai cărei parametri constructivi sînt prezentaţi în tabelul 1.

Tabelul 1

Parametru	Valoare
Numărul de talere	10
Talerul de alimentare	4
Diametrul coloanei, m	0,8
Lungimea pragului deversor, m	0,48
Înălţimea pragului deversor, m	0,025
Diametrul orificiilor talerului, m	0,002
Suprafaţa totală a orificiilor, m²	0,04
Fracţia volumului de vapori pe taler	0,5
Volumul de lichid din blaz, m³	0,146
Fluxul de căldură primit în blaz, W	417 000
Presiunea din blaz, torr	760
Debitul amestecului de alimentare, kmol/s	0,0053
Raportul de reflux	3

S-a considerat tipul de talere-sită cu deversor-placă, iar condensatorul total. S-au neglijat pierderile de căldură prin pereţii coloanei către exterior. Alimentarea este făcută cu lichid la temperatura normală de fierbere corespunzătoare compoziţiei (90,33°C). Drept condiţii iniţiale s-au considerat talerele umplute cu lichid de alimentare pînă la înălţimea pragului deversor.

Exemplul considerat a impus integrarea numerică a unui sistem de 43 de ecuaţii diferenţiale. Pasul maxim de integrare a fost impus la 3 s pe durata primului minut de evoluţie a procesului, iar apoi la 15 s. Aceste valori s-au determinat prin încercări. Valori mai mari conduc la destabilizarea metodei de integrare. Desigur, aceste valori ale pasului de integrare depind de datele problemei, modificarea acestora implicînd fie necesitatea micşorării pasului maxim, fie posibilitatea majorării lui.

S-a considerat că atingerea regimului staţionar corespunde momentului în care derivatele variabilelor integrate în raport cu timpul au valori sub 10^{-6}. Ulterior, s-a constatat că şi la valori ale derivatelor de 10^{-5} procesul este practic staţionar.

S-au considerat situaţiile în care coloana funcţionează cu talere teoretice (eficacitatea fiind constantă şi egală cu unitatea), precum şi cînd talerele sînt reale (corespunzătoare cu valorile calculate ale eficacităţii prin relaţiile anterior expuse).

Pentru reducerea duratei totale de calcul s-a încercat pentru varianta cu talere reale un calcul periodic al eficacităţii (continuu doar la începutul integrării, iar apoi recalculări ale eficacităţilor numai la anumite intervale de timp sau cînd derivatele au valori mai mari decît o anumită valoare-limită).

Evoluţia în timp a concentraţiilor componentului-cheie uşor (benzen) şi, respectiv, cheie greu (toluen) pe talerele *1* şi *4* (alimentare) şi în blaz în cele trei

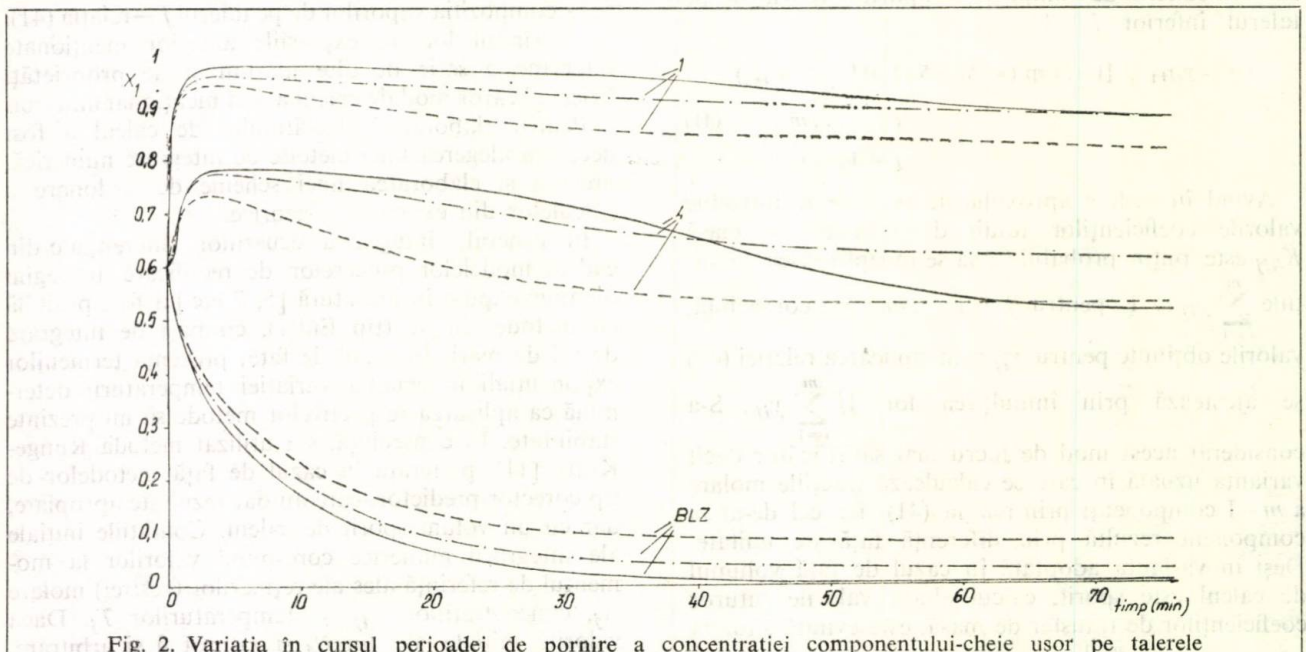


Fig. 2. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei componentului-cheie uşor pe talerele *1*, *4* (alimentare) şi în blaz:
——— talere teoretice; — — — talere reale cu calcul periodic al eficienţei; —·—·— talere reale cu calcul continuu al eficienţei.

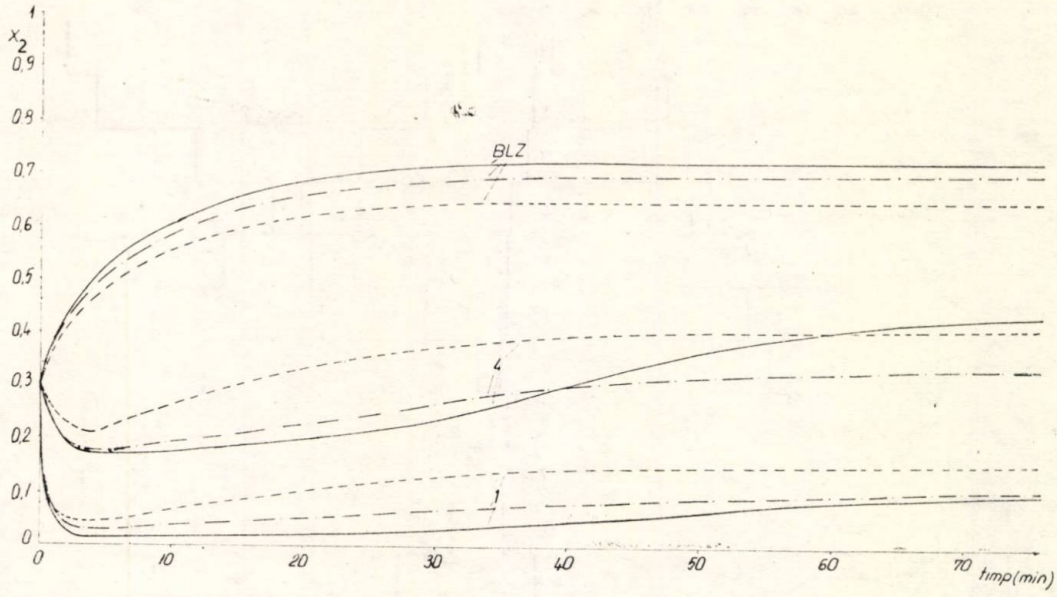


Fig. 3. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei componentului-cheie greu pe talerele, *1,4* (alimentare) şi în blaz:

——— talere teoretice; — — — — talere reale cu calcul periodic al eficienţei; —·—·— talere reale cu calcul continuu al eficienţei.

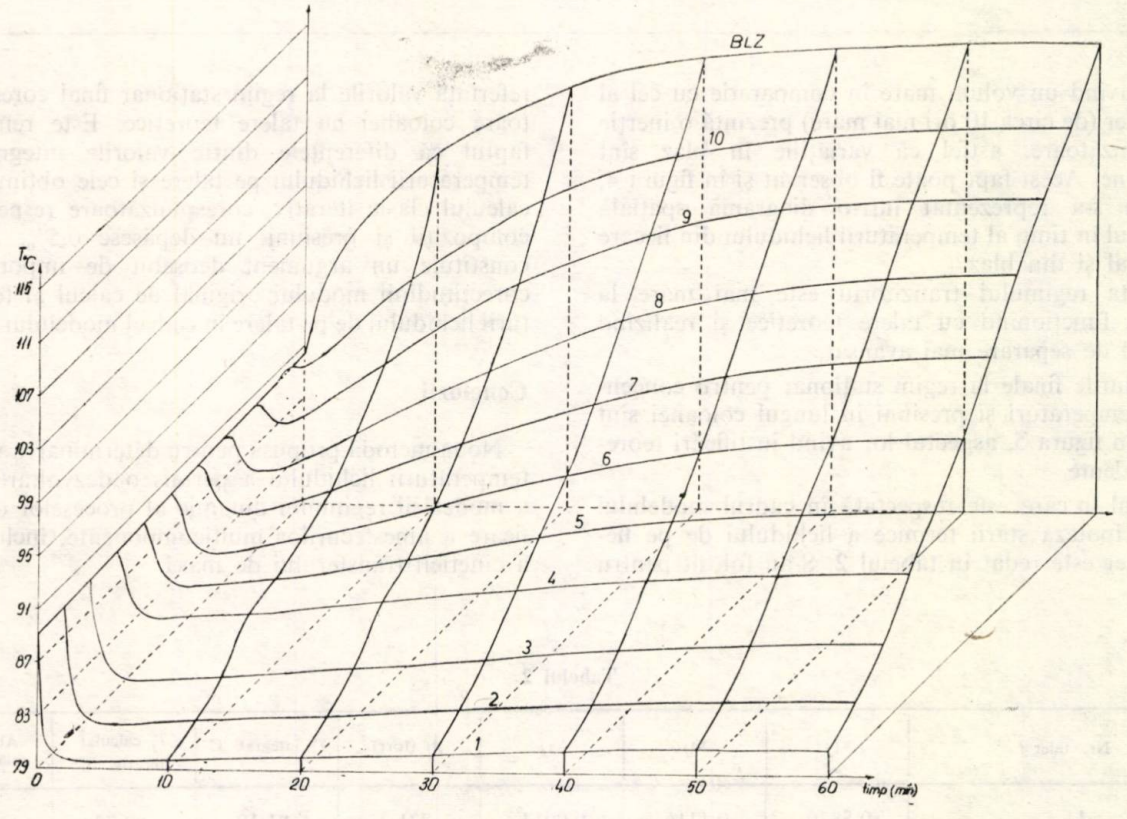


Fig. 4. Variaţia temperaturii în cursul perioadei de pornire.

cazuri (taler teoretic, taler real cu calculul periodic al eficacităţii şi taler real cu calculul continuu al eficacităţii) este prezentată în figurile 2 şi 3. Se observă că procedura de calcul periodic al eficacităţii introduce diferenţe apreciabile printr-un efect de cumulare progresivă a erorilor în cursul integrării numerice (valorile instantanee ale eficacităţilor pot fi destul de fluctuante ca urmare a unor fluctuaţii locale ale debitelor, respectiv ale vitezelor celor două faze).

Răspunsurile dinamice pentru talerele din partea superioară a coloanei corespund unor curbe cu punct de extrem, justificate de influenţa debitului de reflux.

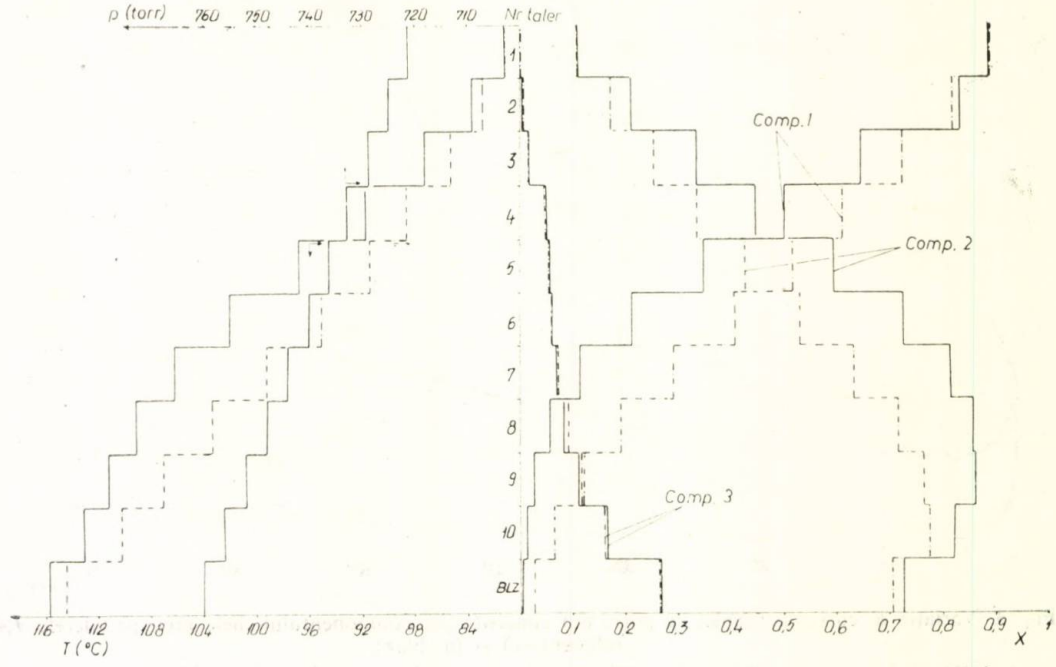


Fig. 5. Profilele de concentrații, temperaturi și presiuni în regim staționar:
——— talere teoretice; —•—•— talere reale

Blazul avînd un volum mare în comparație cu cel al unui taler (de circa 10 ori mai mare) prezintă o inerție corespunzătoare, astfel că variațiile în blaz sînt monotone. Acest fapt poate fi observat și în figura 4, în care s-a reprezentat într-o diagramă spațială răspunsul în timp al temperaturii lichidului din fiecare taler real și din blaz.

Durata regimului tranzitoriu este mai mare la coloana funcționînd cu talere teoretice și realizînd un grad de separare mai avansat.

Profilurile finale la regim staționar pentru concentrații, temperaturi și presiuni în lungul coloanei sînt redate în figura 5, aspectul lor avînd justificări teoretice evidente.

Modul în care este respectată în cadrul modelului propus ipoteza stării termice a lichidului de pe fiecare taler este redat în tabelul 2. S-au folosit pentru referință valorile la regim staționar final corespunzătoare coloanei cu talere teoretice. Este remarcabil faptul că diferențele dintre valorile integrate ale temperaturii lichidului pe talere și cele obținute prin calculul clasic iterativ, corespunzătoare respectivelor compoziții și presiuni, nu depășesc 0,5%. Aceasta constituie un argument deosebit de important al corectitudinii modului original de calcul al temperaturii lichidului de pe talere în cadrul modelului propus.

Concluzii

Noua metodă propusă pentru determinarea variației temperaturii lichidului a permis o dezvoltare amplă a modelării regimului dinamic al proceselor de rectificare a amestecurilor multicomponente, inclusiv cea a cineticii transferului de masă.

Tabelul 2

Nr. taler j	x_{1j}	x_{2j}	x_{3j}	p_j (torr)	T_j integrat °C	T_j calculat iterativ, °C	Abaterea relativă, %
1	0,8870	0,1116	0,0014	721,2	81,10	80,75	0,43
0	0,7830	0,2116	0,0054	724,9	83,59	83,27	0,38
3	0,6465	0,3352	0,0183	728,6	87,21	86,88	0,38
4	0,5014	0,4467	0,0530	732,3	91,72	91,38	0,37
5	0,3491	0,5940	0,0569	736,2	96,76	96,43	0,34
6	0,2121	0,7253	0,0626	740,1	101,98	101,66	0,31
7	0,1157	0,8140	0,0703	744,0	106,20	105,91	0,27
8	0,0586	0,8576	0,0838	747,9	109,11	108,87	0,22
9	0,0281	0,8610	0,1110	751,9	111,18	111,00	0,16
10	0,0127	0,8215	0,1659	756,0	113,11	113,02	0,08
BLZ	0,0052	0,7269	0,2678	760,0	115,69	115,70	<0,01

Consistența metodei, ca de altfel a întregului model, a fost supusă unei prime testări prin simularea celei mai „dinamice" etape a procesului, respectiv perioada de pornire, corectitudinea rezultatelor obținute fiind elocventă.

Notații

A, B, C — constante în ecuația Antoine, rel. (6)
C_{dev} — constantă specifică tipului de deversor
c_p — căldura molară la presiune constantă, J/kmol.K
D — diametrul coloanei de rectificare, m
d_{dev} — diametrul deversorului circular, m
d_0 — diametrul orificiilor talerului-sită, m
E — eficiența talerului
F — debitul de alimentare sau evacuare în exteriorul coloanei, kmol/s
Ga — criteriul Galileu
g — accelerația gravitației, m/s²
H — entalpia molară a fazei de vapori, J/kmol
h — entalpia molară a fazei lichide, J/kmol
h_c — înălțimea crestei lichidului deasupra deversorului, m
h_{dev} — înălțimea deversorului, m
K — constantă în rel. (34)
K_G — coeficientul total de transfer de masă raportat la faza de vapori, kmol/m²·sΔy
k — constanta de echilibru lichid-vapori
L — debitul molar de lichid, kmol/s
l_{dev} — lungimea deversorului-placă, m
M — masa moleculară, kg/kmol
m — numărul total de componenți supuși fracționării
N — reținerea (zestrea) molară totală a talerului, kmoli
n — numărul total de talere
P — presiunea de vapori, torr
p — presiunea totală, torr
Q — debitul volumetric, m³/s
q — fluxul de căldură transferat prin pereți în exteriorul coloanei, J/s
R — raportul de reflux
Re — criteriul Reynolds
Sc — criteriul Schmidt
Sh — criteriul Sherwood
S_t — suprafața efectivă a talerului, m²
t — timpul, s
T — temperatura, °C
x — fracția molară în faza lichidă
y — fracția molară în faza de vapori
V — debitul molar de vapori, kmol/s
V — volum, m³
w_0 — viteza vaporilor în orificiile talerului, m/s
Z — înălțimea lichidului deasupra deversorului, m
α_{dev} — exponent specific tipului de deversor
Γ — simplex geometric în ecuația criterială (43)
γ — coeficient de activitate
ε — fracția volumului fazei de vapori
ρ — densitatea, kg/m³
φ — fracția reținerii molare în faza lichidă
ψ — fracția secțiunii libere a orificiilor talerului

Indice inferior

σ — tensiunea superficială, N/m
F — alimentări — evacuări
L — faza lichidă
i — component
j — taler
V sau G — faza de vapori

Indice superior

$*$ — valoare la echilibru interfazic

Bibliografie

1. MOCZEK, S., J., OTTO, E., R. și WILLIAMS, J. T., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **61**, nr. 55, 1965, p. 136.
2. WAHL, F. E., și HARRIOT, P, I.E.C. Proc. Des. Develop., 9, nr. 3, 1970, p. 396.
3. HUCKABA, E., C., FRANKE, R., F., MAY, P., F., FAIRCHILD, T. B., și DISTEFANO, P., G. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **61**, nr. 55, 1965, p. 126.
4. TETLOW, J., N., GROVES, M., D. și HOLLAND, D., C. A.I. Ch.E.J., 13, nr. 5, 1967, p. 641.
5. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. și SORESCU, G., „Metode și programe de calcul a proceselor de distilare, fracționare și absorbție", Ed. Tehnică, București, 1976.
6. WOINAROSCHY, A., Teză de doctorat, Inst. Politehnic-București, 1985.
7. FRANKS, R., G., E., "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", John Wiley, New York, 1972.
8. BRATU, E., A., „Operații și utilaje în industria chimică", 2, Ed. Tehnică, București, ed. II, 1970.
9. ROBU, V., „Distilare-fracționare", Ed. Tehnică, București, 1963.
10. FLOAREA, O. „Calcule de operații și utilaje în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1966.
11. LA FARA, R., L., „Computer Methods for Science and Engineering" Hayden Book, New Jersey, 1973.

Intrat în redacție: 14.III.1986

brevete

PROCEDEU DE FOLOSIRE A GRANULELOR DE UREE

Brevet R.S.R. nr. 87012

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a granulelor de uree cu rezistență mecanică mărită în comparație cu cele ce se obțin în mod obișnuit, prin perlare în turn.

Pentru obținerea granulelor de uree conform invenției, în soluția de uree avînd o concentrație de 72—80% și temperatura de 100°C sau în topitura de uree avînd concentrația de 99,5—99,7% și temperatura de 140—145°C, înaintea intrării în conul de granulare, în taler sau în tamburul de granulare, se dispersează agenți de însămînțare, care reprezintă 0,01—5% din soluția sau topitura de uree. Aceștia au dimensiunea particulelor de 6—120 μ și sînt aleși dintre carbonat de calciu rezidual, cenușă de termocentrală, bioxid de siliciu rezidual rezultat de la fabricarea H_2SiF_6, compuși de electrofiltre din siderurgia neferoasă conținînd Fe-Si sau Fe-Mn.

Invenția prezintă avantajul obținerii unor granule de uree cu rezistență mecanică mărită.

Dosar nr. 111806
Data înregistrării: 3.08.1983
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl.³: CO7C126/00
Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice-Craiova
Titular: Combinatul Chimic-Craiova

SABIN SÂRBU
CONSTANTIN BOCĂNECI
GHEORGHE SĂLCUDEAN

Aparat pentru măsurarea imaginilor electrono-microscopice (AMIEM-3)

C. Z.: 681.2.082; 542.2

Aparatul este destinat pentru caracterizarea texturală a materialelor prin stabilirea dimensiunilor moleculare ale asociațiilor de molecule și a distribuției lor granulometrice. Cu ajutorul lui se pot face măsurători de particule de pe un film normal care se proiectează pe ecranul aparatului. Stabilirea dimensiunilor de particule se face cu ajutorul unui spot luminos monocromatic variabil ca diametru în limitele 1,5—25 mm. Selecționarea particulelor pe dimensiuni (clase) are ca scop formarea unor grupe de semnale ce reprezintă, de fapt, stocarea în memoriile electronice a unui număr de impulsuri egal cu numărul de particule cu diametre apropiate. Trasarea curbei de distribuție a particulelor se realizează automat pe un înregistrator conectat, printr-un distribuitor la memoriile electronice, din care culege numărul lor pe dimensiuni.

The device is meant for the the textural characterization of the materials by the stabilization of the molecular dimensions of the molecules associations and of their grading distribution. It is also used for measuring the particles on a film which is shown on the screen. The dimensions of the particles are established with the help of a monochromatic light spot with a variable diameter in the range 1.5—25 mm. The particles are selected according to their dimensions and are meant to create groups of signals for the storage of a number of impulses equal to the number of particles with similar diameters. The distribution curve of the particles is automatically drawn on a recording instrument through a distributor which is connected to the electronic storage out of which the dimensions of the particle groups are gathered.

Аппарат предназначен для текстурной характеристики материалов путем определения молекулярных размеров молекулярных ассоциатов и их гранулометрического распределения. С его помощью можно измерять частицы на нормальной пленке которая проектируется на экране аппарата. Определение размеров частиц осуществляется с помощью светового монохроматического пятна, диаметр которого варьирует в пределах 1,5—25 мм. Отбор частиц по размерам (классам) имеет целью создание групп сигналов, представляющих накопление в электронной памяти импульсов в количестве, равном числу частиц с примерно одинаковым диаметром. Построение кривой распределения частиц осуществляется автоматически на регистрирующем приборе, связанном через распределитель с электронной памяти, из которой набирает их число по размерам.

Aparatul de măsură a imaginilor electrono-microscopice este destinat laboratoarelor de cercetare pentru caracterizarea texturală a materialelor prin stabilirea dimensiunilor moleculare ale asociațiilor de molecule și distribuția lor granulometrică.

Pentru măsurarea particulelor — de la probă, la trasarea curbei de distribuție granulometrică — se utilizează o schemă-bloc prezentată în figura 1, care conține un generator de ultrasunete pentru omogenizarea probei, un microscop electronic, unde se fotografiază proba, și aparatul propriu-zis (AMIEM-3).

Ing. SABIN SÂRBU, ing. CONSTANTIN BOCĂNECI și chim. GHEORGHE SĂLCUDEAN, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice-Mediaș.

Baza teoretică a construcției aparatului

În literatura de specialitate [1—5] sînt tratate pe larg proprietățile fizice și chimice controlate de mărimea și distribuția granulometrică a particulelor unor materiale utilizate în diverse ramuri ale economiei.

Pentru calculul mărimii particulelor se utilizează relații matematice, ca:

$$d_n = \frac{\Sigma n_i \cdot d_i}{\Sigma n_i}$$, pentru diametrul mediu aritmetic;

$$d_a = \frac{\Sigma n_i \cdot d_i^3}{\Sigma n_i \cdot d_i^2}$$, pentru diametrul geometric.

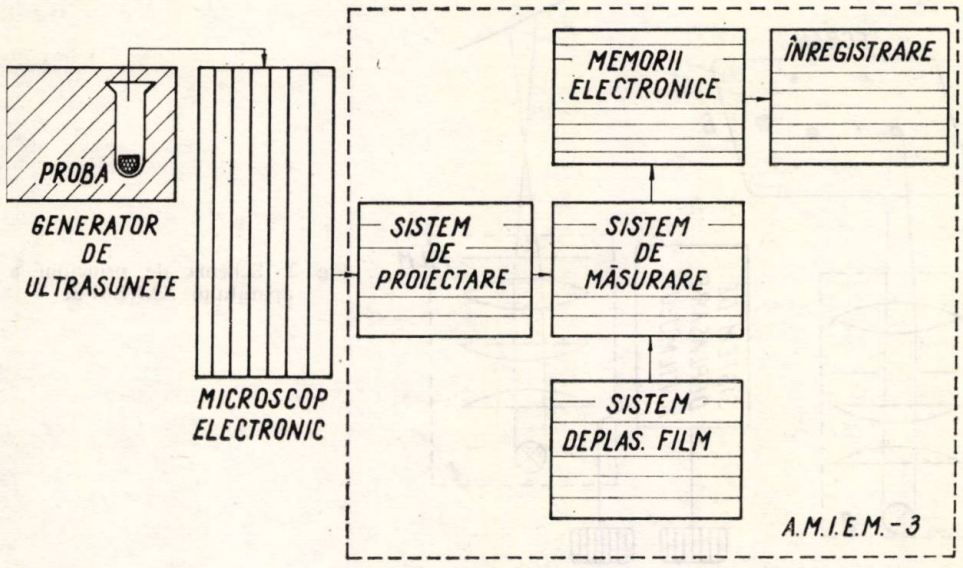


Fig. 1. Schema-bloc a liniei de pregătire şi măsurare a particulelor.

unde:

n_i este numărul de particule cu diametrul d_i;

d_i — diametrul particulei măsurate în μ.

Distribuţia granulometrică este evidenţiată prin curba de distribuţie trasată după măsurarea tuturor particulelor din proba respectivă. În acest scop este necesar ca numărul de particule măsurate să fie cît mai mare şi împărţirea domeniului lor de existenţă să se facă în cît mai multe clase.

Totuşi, ţinînd cont că un colector, ca subansamblu dintr-un aparat, nu poate avea orice lamele, adică lucrînd ca selector de clase, el trebuie să aibă dimensiuni finite şi să funcţioneze ca element discret în alegerea dimensiunilor de particule apropiate ca dimensiuni. Aceasta înseamnă că cele 24 de lamele de colector, în cîte a fost împărţit selectorul respectiv, va cuprinde majoritatea particulelor proiectate, de la cele mai mici — pe ecran avînd diametrul de 1,5 mm — pînă la ultimele — cu $\varnothing = 25$ mm; cazurile singulare (dimensiuni de peste 25 mm) vor fi măsurate direct.

Se impune, deci, ca aparatul să dispună de unele subansambluri, astfel ca filmul odată introdus în casetă să se poată deplasa pe axele $x - y$ în scopul aducerii particulei de măsurat în acelaşi loc, evitîndu-se în acest fel erorile subiective date de diferenţa de drum parcurs, respectiv de amplificarea aparatului în diferitele zone ale ecranului. De esemenea, pentru o măsurare cît mai corectă — avînd în vedere că aparatul este destinat cercetării — trebuie ca el să dea o claritate foarte bună atît filmului proiectat, cît şi spotului luminos de măsură. Particulele să apară pe ecran cu un contrast cît mai mare şi spotul de măsură să fie monocromatic.

Pentru a se determina mărimea reală a particulelor măsurate trebuie să se ţină cont pe de o parte de rezoluţia microscopului electronic utilizat şi apoi de coeficientul de amplificare al aparatului — care este în cazul de faţă $k = 14$.

Se poate trasa în felul acesta o curbă cît mai apropiată de cea continuă, iar dacă este cazul curba trasată de înregistrator se va corecta aşa cum se arată în figura 4.

Descrierea aparatului

Conform schemei-bloc (fig. 2), aparatul pentru măsurarea imaginilor electrono-microscopice are următoarea structură:

— Un subansamblu de proiectare a filmului, *1*, pe ecranul mat *6*, care dă posibilitatea translatării particulelor pe cele două axe $x - y$, în scopul aducerii fiecărei particule de măsurat pe axul spotului luminos de măsură. Filmul realizat la microscopul electronic se montează într-o casetă specială, din care se poate derula cadru cu cadru pentru proiectarea tuturor particulelor pe ecran şi măsurarea lor.

— Un sistem de formare a spotului luminos monocromatic de măsură *2* şi proiectarea lui pe acelaşi ecran *6*. Spotul luminos este variabil ca diametru, şi pentru domeniul de măsură ales el are limitele 1,5—25 mm. Dispozitivul de variaţie a spotului este cuplat sincron cu selectorul de clase *3*, prin care se leagă mărimea particulei măsurate de memoria electronică aleasă de selector.

— Un comutator de citire a datelor din memoriile electronice, cu 24 poziţii, cu rol de preluare a datelor din memorii şi de trimitere a lor spre citire la un afişor digital şi la înregistrator, pentru trasarea curbei de distribuţie a particulelor.

— Memoriile electronice, (*4*), cu rol de sistem de stocaj de semnale, aranjate pe dimensiuni, păstrează aceste impulsuri, iar la sfîrşitul ciclului de măsurare se pot citi la afişorul digital şi înregistra la înregistratorul *5*. Paralel cu memoriile electronice, impulsurile de toate mărimile se totalizează la un contor principal, în scopul verificării numărului de particule măsurate, număr care se introduce şi în relaţia de calcul al diametrului mediu. Selecţia pe dimensiuni se face de către dispozitivul *3*, care este divizat în 24 de clase. Stocarea datelor din memorii poate fi făcută pentru un singur cadru al filmului, sau pentru întregul film care reprezintă un program de studiu al structurii granulometrice din materialul ales.

— Înregistratorul *5* trasează curba de distribuţie granulometrică a particulelor, aşa cum este redată într-un exemplu de program.

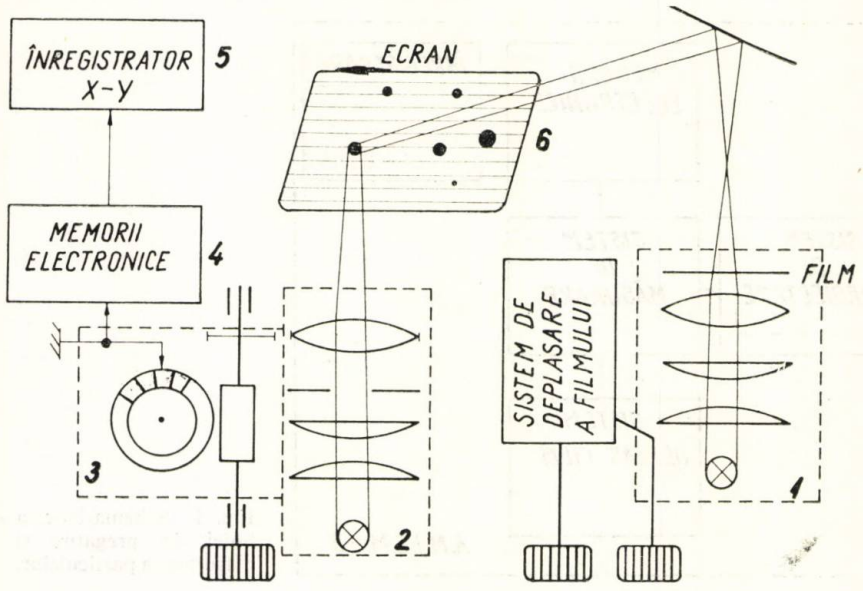


Fig. 2. Schema de principiu a aparatului AMIEM-3.

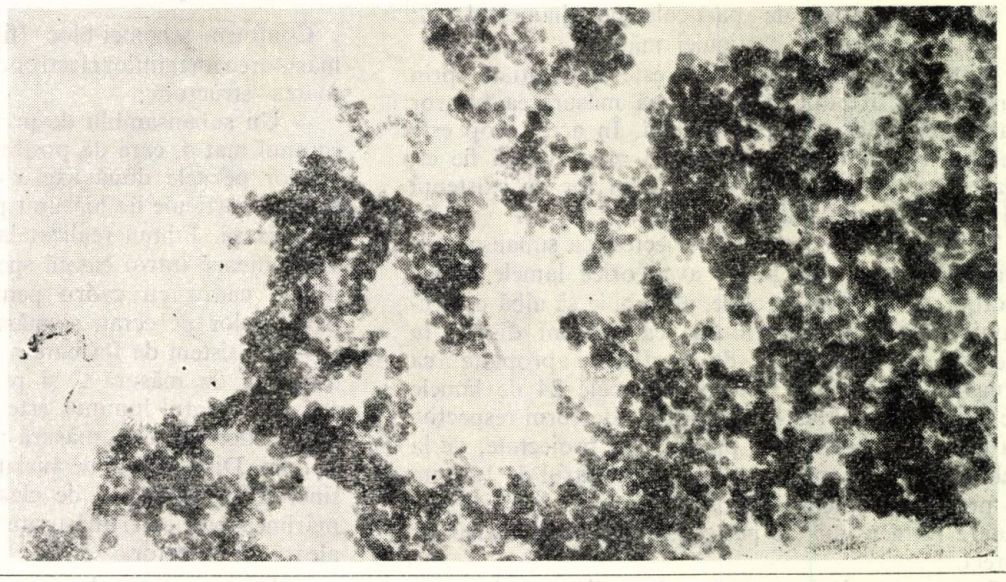


Fig. 3. Unul din cadrele de film realizat la microscopul electronic pentru o probă de negru de fum.

Exemplu de realizare a unui program cu ajutorul aparatului

Filmul negativ montat în caseta respectivă este proiectat pe ecranul *6*, şi cu ajutorul sistemului de deplasare pe cele două axe se aduce fiecare particulă în dreptul spotului luminos.

Particula odată adusă în centrul axului spotului de măsură, acesta se reglează ca diametru pînă cînd conturul lui se suprapune peste cel al particulei, moment în care se apasă pe un contactor, care dă un impuls unei memorii electronice aleasă de comutatorul *3*, în funcţie de diametrul particulei. Se aduce apoi altă particulă pentru măsurat şi contorizat, pînă se epuizează întregul cadru de film, iar dacă se doreşte continuarea măsurătorilor pe alt cadru se poate derula întregul film.

La terminarea programului — respectiv după măsurarea tuturor particulelor —, se manevrează comutatorul de citire fie manual, fie automat, pentru a fi citit numărul de particule pe dimensiuni la un afişor digital, iar dacă se doreşte înregistrarea rezultatelor măsurării se dă un impuls motorului de antrenare a aceluiaşi comutator şi înregistratorului pentru trasarea curbei de distribuţie. Operaţia de citire şi înregistrare se poate repeta, deoarece datele din memoriile electronice nu se şterg decît la comandă.

În figura 3 se prezintă un cadru de film care poate constitui baza unui program, iar în figura 4, o curbă de distribuţie granulometrică trasată de înregistrator (curba cu linie subţire) sau corectată de operator (curba cu linie groasă), realizată după un program ales din cercetare.

Concluzii

Aparatul pentru măsurarea imaginilor electronomicroscopice (AMIEM-3), conceput şi realizat — în a 3-a ediţie, la ICPAO — Mediaş — are o mare utilitate atît în chimie, pentru care a fost construit, cît şi în alte domenii, ca, de exemplu, în biologie, medicină metalurgie etc. El se încadrează ca complexitate

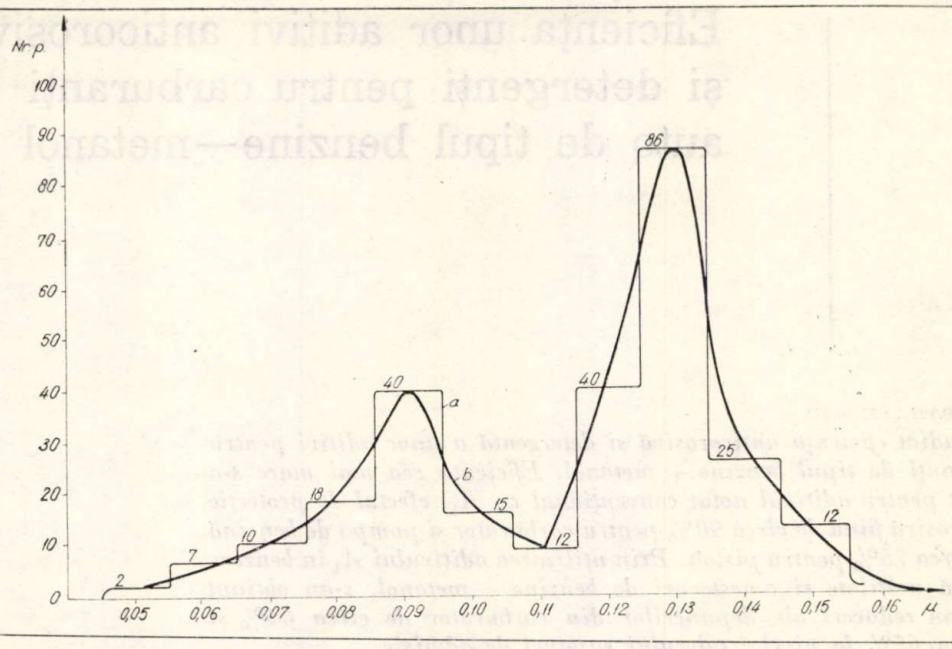


Fig. 4. Curba de distribuţie granulometrică a particulelor:
a —curba trasată de inregistrator;
b — curba corectată.

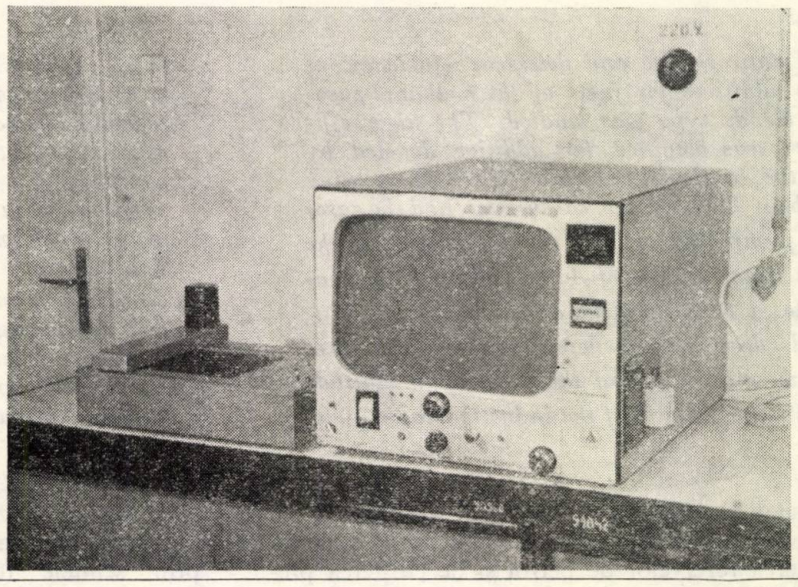


Fig. 5. Vedere generală a aparatului AMIEM-3

între un aparat de tipul „quantimet" şi unul de tip TGZ, făcînd o translaţie pe cît de utilă pe atît de necesară, deoarece nu toate sistemele de distribuţie a particulelor se pot rezolva cu aparatul tip „quantimet". Se ştie că un aparat care are la bază principiul de baleiere a unui film evidenţează toate petele închise la culoare de pe el, indiferent dacă acestea trebuie luate în studiu sau nu. Modul de selecţie a particulelor care intră în studiul de caracterizare texturală a materialelor pe baza distribuţiei granulometrice se poate face mai corect cu ajutorul aparatului „AMIEM-3" [9].

Printre avantajele mai importante ale aparatului „AMIEM-3" se pot enumera:

— posibilitatea realizării unor măsurători de particule atît dintr-un aglomerat, cît şi cele singulare;

— eliminarea unor faze de lucru intermediare (specifice aparatelor similare de tip TGZ), ca, de exemplu, copierea pe hîrtie fotografică după filmul negativ;

— mărirea productivităţii de lucru, datorită uşurinţei de manevrare, şi o automatizare a unor faze, cum ar fi manevrarea dispozitivului de citire a rezultatelor, comutatorul de preluare a datelor din memorii etc;

— simplitatea schemei utilizate faţă de aparatele complexe de tip „quantimet", fără a se neglija precizia măsurătorilor, în special în cazurile unde selecţia particulelor de pe un cadru de film are o importanţă deosebită.

Bibliografie

1. POP,, I. şi col. ,,Structura corpului solid'' Ed. Academiei R,S.R, 1971 p. 15.
2. VOLINTIRU, T. şi col. ,,Introducere în fizico-chimia polimerului" Ed. Tehnică, 1980, p. 10.
3. COLLINS, E. A., şi col. Review of Common Methods of Particle Size Measurement, **47**, nr. 35, 1975.
4. GERHARD, G. şi col. ,,Metode fizice de analize în chimia organică" II. Ed. Academiei, Berlin, 1963, p. 184.
5. * * * Les groupe français d'étude — des carbones; Les carbones, v. I, Ed. Mason, 1965.
6. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 8, 1975, p. 665.
7. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 5, 1977, p. 459.
8. SÂRBU S. şi colab. Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 1, 1972, p. 53
9. * * * Brevet R.S.R. nr. 81844, 198 .

Intrat în redacţie: 29.XI.1985

IOAN ANGHELACHE
GEORGE DAN POPA
VIOREL BRÂNZOI

Eficiența unor aditivi anticorosivi și detergenți pentru carburanți auto de tipul benzine—metanol

C. Z.: 620.197.: 662.76.075

S-a studiat eficiența anticorosivă și detergentă a unor aditivi pentru carburanți de tipul benzine + metanol. Eficiența cea mai mare s-a obținut pentru aditivul notat convențional cu A_1, efectul de protecție anticorosivă fiind de circa 90% pentru carburator și pompa de benzină și de circa 75% pentru piston. Prin utilizarea aditivului A_1 în benzine de bază neetilate și amestecuri de benzine — metanol, s-au obținut simultan reduceri ale depunerilor din carburator de circa 64% și de circa 65% la nivelul talerului supapei de admisie.

The anticorrosive and detergent efficiency of some additives for fuels of the methanol-gasoline blends type was studied. The higer efficiency was obtained for additive denoted by A_1, the anticorrosive protection effect being of about 90% for the carburetter and the gasoline pump and of 75% for the piston. At the some time, the use of A_1 additive in the non-ethylated base gasoline and methanol-gasoline blends decreases the deposite from carburetter by about 64% and of the order of magnitude of 65% at the level of the induction valve plate.

Была изучена антикоррозионная и детергентная эффективность некоторых добавок для горючих типа бензин + метанол. Наиболее эффективной оказалась добавка, условно обозначенная A_1; ее защитный антикоррозионный эффект равен примерно 90% для карбюратора и бензонасоса и приблизительно 75% для поршня. Использованием добавки A_1 в основных, неэтилированных бензинах и в смесях бензин-метанол получались одновременно сокращения отложений в карбюраторе в размере примерно 64% и около 65% на головке входного клапана.

Necesitatea reducerii consumului de carburanți clasici pentru alimentarea motoarelor auto, generată de scăderea rezervelor de petrol și de creșterea prețului acestuia, precum și rezolvarea problemelor legate de combaterea poluării atmosferei și de eliminarea aditivilor cu plumb din benzine au stimulat preocupările în vederea utilizării de combustibili din surse alternative de tipul alcoolilor. Dintre aceștia, metanolul a devenit principalul candidat la substituirea, cel puțin parțială, a benzinei clasice.

Utilizarea metanolului și a amestecurilor de benzine—metanol drept carburanți prezintă însă o serie de inconveniente, determinate, printre altele, și de corozivitatea acestora față de unele metale și aliaje din care sînt confecționate un număr de piese ale motoarelor auto.

În cadrul unor lucrări anterioare [1—3], s-a determinat efectul corosiv al metanolului și al amestecurilor de benzine—metanol asupra unor piese din circuitele de alimentare a motoarelor cu aprindere prin scînteie (carburator, pompă de benzină, pistoane).

În contextul folosirii metanolului și a amestecurilor de benzine—metanol drept carburanți pentru alimentarea motoarelor auto, diminuarea efectului corosiv al acestora cu ajutorul aditivilor reprezintă o cale importantă de asigurare a protecției aliajelor din care sînt confecționate o serie de piese componente ale motoarelor cu aprindere prin scînteie. Prin aplicarea soluției de protecție anticorosivă cu ajutorul aditivilor, se realizează creșterea fiabilității și a mentenanței în exploatare a motoarelor automobilelor cu aprindere prin scînteie și, desigur, însemnate economii de materiale.

În această lucrare, se prezintă rezultatele determinărilor realizate în scopul stabilirii eficienței anticorosive a unor aditivi sintetizați sau selecționați la I.P.G.—Ploiești și rezultatele privind stabilirea eficienței detergente a unora dintre compușii testați ca aditivi anticorosivi, în condiții de banc.

Dr. ing. IOAN ANGHELACHE, Institutul de Petrol și Gaze-Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.
Ing. GEORGE DAN POPA, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării-Ploiești.
Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Stabilirea eficienței anticorosive a aditivilor

În cadrul determinărilor experimentale, au fost testate epruvete prelevate din piese ale motorului DACIA-1300 care se găsesc în contact nemijlocit cu amestecul carburant, și anume: carburator, pompă de benzină, pistoane.

Compoziția aliajelor din care sînt confecționate epruvetele supuse testării sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE EPRUVETELOR SUPUSE TESTĂRII

Epruveta: piston cilindru:	ATC-Si-Cu-STAS 201/2-971
— Compoziție chimică:	Si 11,0—13,3%; Cu: 0,8—1,5%; Mg: 0,8—1,5%; Ni: 0,8—1,3%; Mn: 0,2—0,5%; Fe: 0,7%; Sn: 0,5%; Pb: 0,8% Zn: 0,3%; Ti: 0,1—0,2%; alte metale: 0,2%. Al (diferența pînă la 100%)
Epruveta: carburator:	Zn-Al-Cu-l-STAS 500/980
— Compoziție chimică:	Al: 3,5—4,3%; Cu: 0,75—1,25%; Mg: 0,03—0,06%; Fe: 0,075%; impurități Zn (diferența pînă la 100%)
Epruveta: pompa de benzină:	Zn-Al-4.T-STAS 6925/II-970
— Compoziție chimică:	Al: 3,5—4,3%; Cu: max. 0,03%; Mg: 0,03—0,06%; Zn (diferență pînă la 100%)

Drept carburanți, s-au folosit metanol și amestecuri formate din benzine de bază neetilate (cu CO/R-90) + metanol (adăugat în procente de 20—50 % vol).

În calitate de aditivi anticorosivi, au fost selecționați și testați un mare număr de compuși organici din clase de produși cu acțiune potențial anticorosivă, cu structuri ce fac obiectul unor brevete [6—9].

Produșii testați ca aditivi anticorosivi sînt compuși polari care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe funcționale, prin intermediul cărora se adsorb pe suprafața metalului, restul hidrocarbonat fiind orientat spre mediul agresiv, realizînd în acest mod o barieră între metal și mediul corosiv.

Rezultatele experimentale prezentate se vor referi doar la cîțiva dintre compușii testați A_1, A_2, A_3, A_4, A_5).

Eficiența de protecție a aditivilor s-a urmărit prin metode electrochimice, gravimetrice, studii metalografice, precum și prin determinări efectuate în condiții similare cu cele din exploatare.

a. *Determinarea eficienței anticorosive a aditivilor prin metode electrochimice*

Eficiența aditivilor a fost stabilită pe baza determinării parametrilor cinetici de coroziune (densitatea curentului de coroziune) în prezența acestora și compararea lor cu parametrii cinetici obținuți în mediu fără aditivi.

Aparatura utilizată. Curbele de polarizare s-au obținut prin tehnica potențiostatică. Măsurătorile au fost efectuate într-o celulă de polarizare electrochimică. Trasarea curbelor curent-potențial, s-a efectuat cu ajutorul unui înregistrator de tip $X-Y$. Pentru a se micșora rezistența ohmică generată de conductibilitatea redusă a mediilor organice de tip metanol sau benzine—metanol, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment, în care electrodul de lucru, confecționat din materialul supus testării, este înconjurat de un electrod auxiliar, format dintr-o plasă de platină. Această așezare a electrozilor, creează în timpul polarizărilor anodice și catodice, un cîmp electric intens și uniform [1]. Temperaturile mediului corosiv din celulă s-au menținut constante cu ajutorul unui ultratermostat.

Prelucrarea epruvetelor. Epruvetele supuse testării, prelevate din piese ale motorului ce echipează autoturismul DACIA-1300 (piston, carburator și pompă de benzină), au fost prelucrate sub formă de electrozi cilindrici sau paralelipipedici, forma cilindrică fiind preferată pentru faptul că asigură o suprafață activă mai mare și un număr redus de muchii, care sînt, în general, mai susceptibile la atacul mediului corosiv.

Înaintea determinărilor, epruvetele au fost șlefuite pe hîrtie metalografică, pînă la obținerea unor suprafețe perfect omogene și degresate cu benzen sau acetonă, pentru îndepărtarea urmelor de praf abraziv. Fiecare determinare a fost precedată de o polarizare catodică pînă la —1,05 V, pentru a se reduce orice urmă de oxid de pe suprafața electrodului de lucru.

Epruvetele testate, atît înainte, cît și după ce au fost supuse coroziunii în mediile studiate, au fost cercetate microscopic.

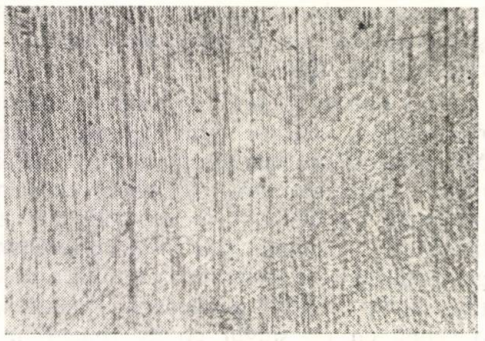
REZULTATE ȘI DISCUȚII

Determinările au urmărit, într-o primă etapă, stabilirea parametrilor de coroziune, pentru epruvete prelevate din piston, carburator și pompă de benzină, imersate în carburanți de tipul: metanol pur, benzine și benzine de bază + Me—OH (20—40%), la temperaturi cuprinse între 20—55°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

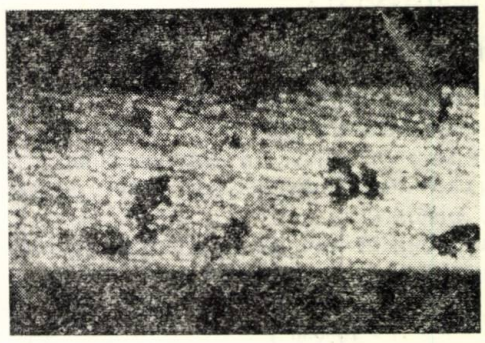
Din analiza datelor înscrise în tabelul 2, se constată că, atît în mediu de metanol, cît și de amestecuri de benzine-metanol, viteza de coroziune este mai pronunțată în cazul epruvetelor prelevate din piston, comparativ cu vitezele de coroziune ale epruvetelor prelevate din carburator și pompă de benzină. Diferențele se pot explica prin compozițiile diferite ale aliajelor din care sînt confecționate pistoanele și, respectiv, carburatorul și pompa de benzină.

Coroziunea se intensifică odată cu creșterea concentrației de Me—OH din amestecul benzină-metanol și, de asemenea, cu creșterea temperaturii.

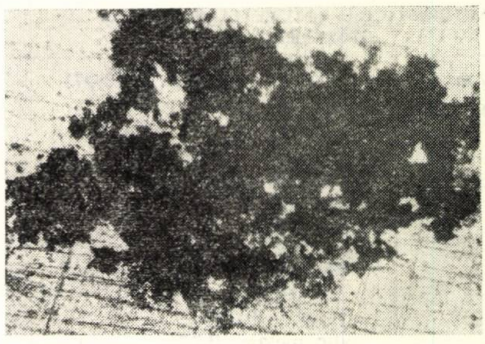
Observațiile microscopice ale suprafețelor epruvetelor supuse testării au indicat producerea pittingului (fig. 1).



a



b



c

Fig. 1. Aspectul suprafeţelor epruvetelor prelevate din piston:

a) înainte de imersare în benzină + Me—OH (mărită de 100 ori);

b) după imersare în benzină + 20% Me—OH (mărită de 12,5 ori);

c) după imersareîn benzină + 20% Me—OH (mărită de 100 ori).

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE PENTRU EPRUVETE PRELEVATE DIN PISTONUL, CARBURATORUL ŞI POMPA DE BENZINĂ ALE MOTORULUI DACIA-1300, IMERSATE ÎN ME–OH ŞI BENZINE + Me–OH

Epruvete	Carburanţi	Temperatură, °C	I_{cor}, μ A/cm²	R_{mpy}, m. inch/an	Kg, g/m²/h
Piston	Me–OH anhidru	20	12,5	5,42	
	Me–OH + 5% H_2O		19,0	8,3	
	Me–OH + 10% H_2O		22,5	9,75	
	Me–OH anh	55	24,7	10,7	
	Me–OH + 5% H_2O		29,0	12,56	
	Me–OH + 10% H_2O		40,0	17,33	
Carburator (Pompă de benzină)	Me–OH anhidru	20	10,5	4,55	
	Me–OH + 5% H_2O		14,0	6,06	
	Me–OH + 10% H_2O		18,6	8,06	
	Me–OH anh.	55	23,4	10,14	
	Me–OH + 5% H_2O		27,3	12,05	
	Me–OH + 10% H_2O		32,5	14,1	
Piston Carburator Pompă de benzină	benzină de bază neetilată cu CO/R–91,7	20–55	– PASIVĂ –		
Piston	benzină de bază + 20% Me–OH	20	3,2	1,38	0,0107
Carburator			2,92	2,10	0,0108
Pompă de benzină			2,8	2,02	0,0104
Piston	benzină de bază + 20% Me–OH	55	4,47	1,93	0,0149
Carburator			4,07	2,93	0,0151
Pompă de benzină			4,0	2,88	0,0149
Piston	benzină de bază + 40% Me–OH	20	3,72	1,61	0,0124
Carburator			3,50	2,52	0,0130
Pompă de benzină			3,30	2,38	0,0123
Piston	benzină de bază + 40% Me–OH	55	5,62	2,43	0,0188
Carburator			4,95	3,57	0,0184
Pompă de benzină			5,02	3,62	0,0187

Obs.: $I_{cor.}$ = curent de coroziune, μA/cm²; $R_{mpy.}$ = indice de penetraţie minch/an; Kg = indice gravimetric de coroziune, g/m²/h.

În cadrul determinărilor experimentale, într-o etapă următoare, s-a studiat posibilitatea de reducere a efectului corosiv al amestecurilor de benzine-metanol, prin utilizarea unor aditivi de protecție anticorosivă.

Efectul de protecție s-a urmărit prin trasarea curbelor de polarizare anodice și catodice, determinate în absența și prezența aditivilor, și calcularea eficienței pe baza relației:

$$E = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$$

unde I_0 și I sînt densitățile curenților de coroziune determinate în absența și, respectiv, prezența aditivilor.

În tabelul 3, se prezintă eficiența de protecție anticorosivă a unui număr de cinci aditivi cu structuri reprezentative, determinate pe baza valorilor curenților de coroziune.

Tabelul 3

EFICIENȚA DE PROTECȚIE E%, A UNOR ADITIVI ANTICOROZIVI ADĂUGAȚI ÎN BENZINA DE BAZĂ + 20% Me—OH, ÎN FUNCȚIE DE NATURA EPRUVETELOR

Epruvetă	Aditiv, % gr.	$I_{cor.}$, μA	Eficiență, E,%
Carburator (pompă de benzină)	*fără aditiv*	4,89	—
	A_1:0,5	0,35	93,0
	A_2:0,5	3,16	35,3
	A_3:0,5	1,58	67,7
	A_4:0,5	1,26	74,0
	A_5:0,5	1,98	59,5
Piston	*fără aditiv*	2,5	—
	A_1:0,5	0,73	75,8
	A_2:0,5	1,38	44,4
	A_3:0,5	1,14	54,4
	A_4:0,5	0,98	60,8
	A_5:0,5	1,24	49,6

Dintre compușii testați, se poate observa că cel mai eficient este aditivul notat convențional cu A_1*, care are un efect de protecție anticorosivă asupra epruvetelor prelevate din carburator și pompă de benzină și din piston (eficiență între 75—92%).

În cazul aditivului A_1, pentru care s-a determinat o eficiență de protecție notabilă, s-a urmărit influența concentrației acestuia, precum și a temperaturii asupra gradului de protecție anticorosivă (tabelul 4).

Studiul efectuat a condus la următoarele constatări:

— aditivul de tip A_1 este mai eficient pentru protecția epruvetelor prelevate din carburator și pompă de benzină, comparativ cu epruvetele prelevate din piston;

— în domeniul de concentrații 0,025—0,5%, gradul de protecție al aditivului A_1 crește cu mărirea concentrației, efectul de protecție fiind mai accentuat în prima parte a intervalului;

— odată cu creșterea temperaturii de la 20° la 55° C s-a remarcat o scădere a gradului de protecție,

* Aditivul A_1 a fost pus la dispoziția noastră de către *colectivul de sinteze de aditivi dispersanți fără cenușă din ICITPR-Ploiești.*

Tabelul 4

EFICIENȚA DE PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ A ADITIVULUI A_1 ÎN AMESTECURI DE BENZINĂ + 20% Me—OH, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE ȘI DE TEMPERATURĂ (DETERMINATĂ PRIN METODE ELECTROCHIMICE)

Tip de epruvetă	Temperatură, °C	Concentrație aditiv, g%	Eficiență, %
Piston	20	0,05	47
		0,10	52
		0,20	58
		0,30	71
	55	0,05	45
		0,10	50
		0,20	56
		0,30	62
		0,50	78
Carburator (pompă de benzină)	20	0,025	47
		0,05	58
		0,10	67
		0,15	77
		0,20	80
		0,30	85
	55	0,025	45
		0,05	53
		0,20	77
		0,30	81
		0,50	92

ca urmare, probabil, a faptului că adsorbția aditivului pe suprafața metalică descrește cu temperatura.

b. *Determinarea eficienței anticorosive a aditivilor prin metode gravimetrice*

Eficiența anticorosivă a aditivilor, stabilită prin metode electrochimice, s-a verificat și prin aplicarea testelor de coroziune gravimetrice.

În continuare, se prezintă rezultatele obținute privind eficiența de protecție anticorosivă a aditivului A_1 asupra unor epruvete prelevate din pistonul autoturismului DACIA-1300, imersate în carburanți de tip benzine-metanol.

Procentul de Me—OH în carburanți utilizați a fost ridicat (20—50%), pentru ca efectul corosiv și, respectiv, efectul de protecție să poată fi măsurat într-un interval de timp cît mai scăzut.

Determinările s-au efectuat în sistem static, la temperatura camerei, prin imersarea epruvetelor în amestecuri de benzine-metanol, în absența și prezența aditivului A_1.

Pentru stabilirea eficienței anticorosive, s-a urmărit modificarea greutății epruvetelor (Δm), ca urmare a acțiunii mediului corosiv.

Rezultatele obținute în cazul a două teste realizate pentru două concentrații de metanol sînt prezentate în tabelul 5.

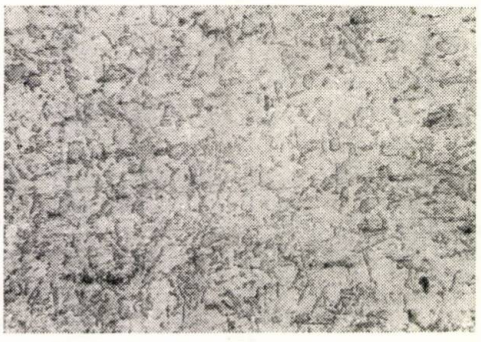
Se poate remarca faptul că, în prezența aditivului A_1, adăugat în benzina de bază + 50% Me—OH în procent de 0,5 g%, efectul de protecție după 21 de zile este notabil, viteza de coroziune (măsurată gravimetric) fiind practic neglijabilă (o eficiență de 96%).

Datele experimentale au fost confirmate și de studiul metalografic al suprafețelor epruvetelor cer-

Tabelul 5

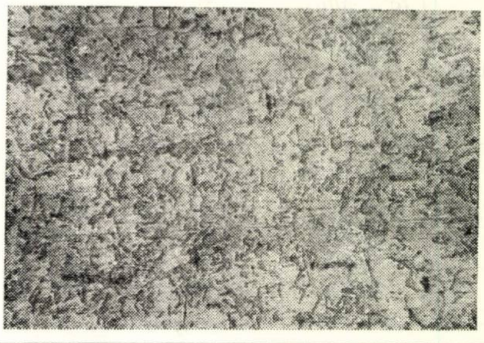
EFICIENȚA DE PROTECȚIE A ADITIVULUI A_1 ÎN MEDIU DE BENZINĂ DE BAZĂ + Me—OH (20—50%) LA TEMPERATURA MEDIULUI AMBIANT (DETERMINATĂ PRIN METODE GRAVIMETRICE)

Det. nr.	Epruvetă	Carburant	Aditiv, % gr.	Timp de testare, zile	Eficiență, %
1	Piston	benzină + 20% Me—OH	0,2	122	84
2	Piston	benzină + 50% Me—OH	0,5	21	96



a

b



c

Fig. 2. Aspectul suprafețelor epruvetelor prelevate din piston:
a) înainte de imersare în benzină + Me—OH (mărire de 100 ori);
b) după imersare în benzină + 50% Me—OH, la temperatura camerei timp de 21 zile (mărire de 100 ori);
c) după imersare în benzină + 50% Me—OH + 0,5 g% aditiv A_1, la temperatura camerei, timp de 21 de zile (mărire de 100 ori).

cetate și fotografiate cu ajutorul microscopului optic NEOPHOT-2 și fotografierea suprafețelor epruvetelor (mărite de pînă la 100 ori).

Din examinarea suprafețelor prelevate din piston, înainte (fig. 2a) și după imersare (fig. 2 b), se poate remarca o coroziune intensă.

Dacă în mediul de benzină + 50% Me—OH se adaugă 0,5% aditiv A_1, aspectul final al suprafeței epruvetei nu se modifică, comparativ cu aspectul suprafeței epruvetei inițiale, după 21 de zile de imersare (fig. 2 c).

Datele sînt în concordanță deplină cu rezultatele determinărilor obținute prin metode electrochimice și gravimetrice.

Determinarea eficienței detergente a aditivului A_1.

În cadrul lucrării, s-a urmărit, de asemenea, stabilirea eficienței detergente a aditivului anticorosiv A_1, în vederea păstrării curate a sistemului de admisie a motoarelor cu ardere internă (la nivelul carburatorului, galeriei și supapei de admisie), la funcționarea acestora cu carburanți de tipul benzină clasică și amestecuri de benzine—metanol.

Este cunoscut faptul că formarea depunerilor în carburatoarele automobilelor moderne, la care emisiile de gaze de carter sînt recirculate integral în aspirația motorului (PVC), constituie un impediment important în funcționarea și exploatarea normală a acestora, îndeosebi la regimuri de mers în gol sau sarcini reduse, caracteristice condițiilor de trafic urban aglomerat.

Pe de altă parte, necesitatea asigurării curate a sistemelor de alimentare cu carburanți în motoarele cu aprindere prin scînteie se impune și datorită implicațiilor directe în economia de combustibili, a reducerii nivelului emisiilor poluante din gazele de evacuare, precum și asupra uzurii motorului.

În vederea stabilirii eficienței detergente a aditivului A_1, s-a pus la punct o metodă de testare a carburanților în condiții de funcționare similare cu cele din exploatare. Experimentările s-au efectuat pe un motor monocilindric de tip I.T.9.2. folosit frecvent pentru determinări de cifre octanice ale carburanților. Pentru asigurarea reproductibilității rezultatelor și pentru eliminarea caracterului lor aleatoriu, s-a lucrat în următoarele condiții:

— turația motorului s-a menținut în limitele de 1 470 ± 5 rot./min;

— raportul volumetric de comprimare a fost de 7,3 — pentru preîntîmpinarea fenomenului de detonație la utilizarea unui carburant cu CO/R 91,5. Determinarea raportului aer/combustibil s-a făcut pe baza măsurării debitului de combustibil și de aer, cu luarea în considerație a corecțiilor determinate de variația presiunii și a temperaturii;

— avansul la declanșarea scînteii s-a menținut între 15 și 30°RAC, în funcție de raportul volumetric de comprimare, de cantitatea gazelor de carter și de evacuare recirculate, precum și de sarcina motorului;

— regimul termic al motorului s-a păstrat constant, prin menținerea temperaturii apei de răcire la 93 ± 1°C și a uleiului la 65 ± 2°C;

— instalația originală de alimentare cu combustibil a motorului a fost modificată, prin montarea în circuit a unei pompe de benzină și înlocuirea carburatorului original al motorului I.T. 9.2, cu unul de tip Zenith 24 T-2.

Schema de principiu al instalației experimentale utilizate este prezentată în figura 3.

Eficiența detergentă a aditivului s-a urmărit prin aspectarea și măsurarea gravimetrică a depunerilor ce au loc pe un cilindru amovabil din aluminiu, montat în camera de amestec a carburatorului în zona clapetei de accelerație și a orificiilor de mers în gol și progresiune. Totodată, carburatorul a fost modificat astfel încît să fie posibilă introducerea unor cantități măsurabile de gaze de carter (RGC) și de gaze de evacuare (RGE) în zona difuzorului, pentru obținerea unor depuneri măsurabile (la nivelul carburatorului și al supapei de admisie), într-un nterval de timp relativ redus de funcționare a motorului.

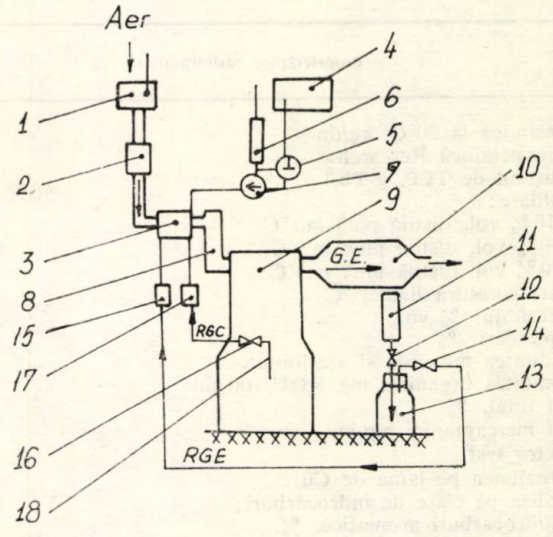


Fig. 3. Schema de principiu a instalației experimentale pentru testarea eficienței detergente a aditivilor: *1* — filtru de aer; *2, 15, 17* — dispozitive de măsurare debit aer sau gaze; *3* — carburator; *4* — rezervor combustibil; *5* — robinet cu trei căi; *6* — dispozitiv de măsurat debit combustibil; *7* — pompă de benzină; *8* — încălzitor amestec carburant; *9* — motor I.T.—9.2; *10* — tobă amestec gaze de evacuare; *12, 14, 16* — dispozitive de reglare a debitului de gaze; *13* — separator de condens; *18* — priză pentru prelevat gaze de carter.

Testul adoptat constă din 28 de cicluri de funcționare a motorului cu o durată totală de 30 h și 20 min [4—5].

Prin aplicarea metodologiei descrise, s-a stabilit eficiența aditivului A_1 asupra păstrării curate a carburatorului și a sistemului de admisie la funcționarea motorului, atît cu benzina de bază (neetilată), cît și cu amestecuri de benzină—metanol.

Tabelul 6

CICLUL FUNCȚIONAL PENTRU TESTAREA CALITĂȚII DE PĂSTRARE CURATĂ A SISTEMULUI DE ADMISIE A MOTORULUI I.T.—9. 2, LA UTILIZAREA CARBURANȚILOR ADITIVAȚI

Durata, min	Sarcina motorului	Turația, rot./min	Raport aer/combustibil	Ponderea volumetrică a gazelor de evacuare recirculate, % vol	Ponderea volumetrică a gazelor de carter, % vol
30	1/4	1470 ± 5	13,1±0,1	9,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2
30	1/3	1470 ± 5	10,5±0,1	10,5 ± 0,2	6,5 ± 0,2
5	0	620 ± 20	—	10,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2

Gazele de evacuare se introduc în carburator după ce au fost în prealabil răcite și trecute printr-un separator de condens (fig. 3).

Avînd în vedere faptul că în funcționarea autovehiculelor în condiții de trafic urban aglomerat intervine practic o succesiune de variații ale turațiilor și sarcinilor motoarelor, în încercările realizate pe stand s-a recurs la simularea acestor condiții. În acest scop, ciclul de testare pe motorul experimental de laborator a cuprins trei faze, corespunzătoare unor regimuri de sarcină mică, medie și de mers în gol, menționate în tabelul 6.

Caracteristicile fizico-chimice ale carburanților de referință sînt prezentate în tabelul 7.

Rezultatele obținute la utilizarea aditivului A_1 sînt redate în tabelul 8. În același tabel, sînt prezentate și o serie de date obținute cu aditivi din import.

În tabelul 8, se poate remarca, că, prin utilizarea aditivului A_1, introdus în benzine de bază neetilate în concentrație de 1 300 p.p.m., s-au obținut reduceri de circa 64% ale depunerilor din camera de amestec a carburatorului și de ordinul a 65% la nivelul talerului supapei de admisie. Din acest punct de vedere, rezultatele sînt comparabile cu cele obținute la folosirea unor aditivi străini consacrați.

Tabelul 7

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE CARBURANȚILOR FOLOSIȚI ÎN CADRUL DETERMINĂRILOR EXPERIMENTALE

Proprietăților carburanților	Benzina de bază	M-13*	M-13-A**
Densitatea la 20°C, kg/dm³	0,741	0,750	0,751
Cifra octanică Research	91,7	96,1	96,0
Conținut de TEP, g Pb/l	—	—	—
Distilare;			
— 10% vol. distilă pînă la, °C	54	48	49
—50% vol. distilă pînă la, °C	112	106	105
—90% vol. distilă pînă la, °C	173	170	170
— temperatura finală, °C	192	199	197
— reziduu, % vol.	1	1	1
— pierderi, %	1,5	2	1,8
Aciditatea minerală și alcalinitatea	lipsă	lipsă	lipsă
Aciditatea organică, mg KOH/100 ml	0,72	0,93	0,92
Sulf total, %	0,016	0,014	0,014
Sulf mercaptanic, p.p.m.	sub 5	lipsă	lipsă
Doctor test	negativ	negativ	negativ
Coroziunea pe lama de Cu	1a	3a	1a
Analiza pe clase de hidrocarburi;			
— hidrocarburi aromatice, %	41,5	37	36,5
— hidrocarburi nesaturate, %	6,0	5,3	6,0
— hidrocarburi saturate, %	52,5	57,7	57,5
Apă, Karl-Fischer, p.p.m.	180	536	540
Presiune de vapori, mm Hg	301	437	442
Gume actuale, mg/100 ml	5	6	6
Perioada de inducție, min	>600	> 600	> 600

* Carburantul M-13 s-a obținut prin introducerea a 10% Me—OH și 3% stabilizator, în benzina de bază.
** Carburantul M—13—A conține carburant M—13 + aditiv A

Rezultatele notabile vizînd eficiența aditivului asupra sistemului de admisie s-au obținut și la utilizarea carburanților de tipul benzină-metanol (cu caracteristicile prezentate în tabelul 7).

Testarea s-a efectuat în acest caz pe un motor Dacia-1300. Metodologia de testare pe banc, prezentată în tabelul 8, reproduce condițiile de funcționare ale motoarelor în marile orașe, cu porniri și opriri repetate în subsarcină și condiții de temperaturi scăzute „stop and go".

Regimurile funcționale ale motorului pentru testare cuprind astfel cicluri de cîte 6 h (minimum 15 cicluri într-o săptămînă). Durata totală a încercărilor este de 222 h, ceea ce este echivalent cu circa 12 500 km parcurși [4, 5] (tabelul 9).

Tabelul 8

INFLUENȚA ADITIVĂRII UNEI BENZINE DE BAZĂ ASUPRA PĂSTRĂRII CURATE A SISTEMULUI DE ADMISIE AL MOTOARELOR CU APRINDERE PRIN SCÎNTEIE

Tip de carburant		Notă detergență carburator*		Depuneri în camera de amestec la carburator, mg	Eficiență gravimetrică la nivelul carburatorului, %	Depunere pe talerul supapei de admisie, mg	Eficiență gravimetrică la nivelul supapei de admisie, %
denumire	concentrație p.p.m.	aval clapetă accelerație	cameră amestec				
Benzină de bază (CO/R—92,5)	—	6,33	5,8	5,1	—	42,4	—
Benzină de bază + aditiv A_1	1 300	9,34	8,8	1,85	63,7	14,7	65,3
Benzină de bază + aditiv *B***	1 000	9,21	8,6	2,0	60,8	9,3	78,1
Benzină de bază + aditiv *C***	250	9,9	8,1	3,5	31,4	25,8	39
Benzină de bază + aditiv *D***	500	—	—	3,8	25,5	63,6	—49

Notă:

* Depunerile din camera de amestec a carburatorului se apreciază prin acordarea de note de la zero la zece, în funcție de grosimea depunerilor, culoarea acestora, aria de răspîndire etc. (nota 10 = curat; 0 = suprafață complet acoperită cu depunere de culoare neagră).

** Aditivii *B*, *C*, *D* sînt produși din import.

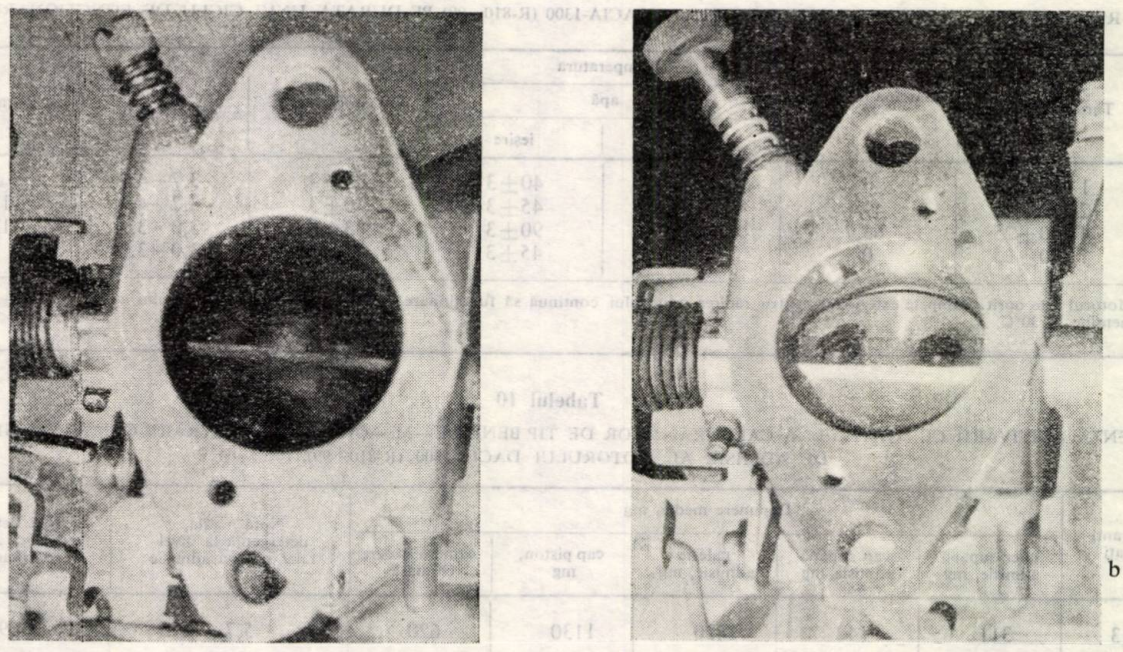


Fig. 4. Imaginea camerei de amestec a carburatorului motorului Dacia-1300 care a funcţionat conform metodologiei de testare:
a) după funcţionare cu carburant de referinţă; *b)* după funcţionarea cu carburant de referinţă + 500 p.p.m. aditiv A_1.

Evaluarea performanţelor aditivului s-a efectuat prin aspectarea şi cîntărirea depunerilor din sistemul de admisie al motorului la operarea acestuia într-un test de 37 de cicluri, atît cu carburant de referinţă neaditivat (benzină + 10% Me—OH + 3% n.Bu—OH) cît şi în prezenţa carburantului de referinţă aditivat cu 500 p.p.m. aditiv A_1. Rezultatele obţinute, redate în tabelul 10 şi figurile 4 şi 5, arată că aditivul are proprietăţi foarte bune cu privire la capacitatea de păstrare curată a carburatorului (fig. 4) şi a sistemului de admisie a motoarelor cu aprindere prin scînteie (fig. 5). Reducerea depunerilor este de circa 57% la nivelul galeriei de admisie şi de circa 65% la nivelul talerului supapei de admisie.

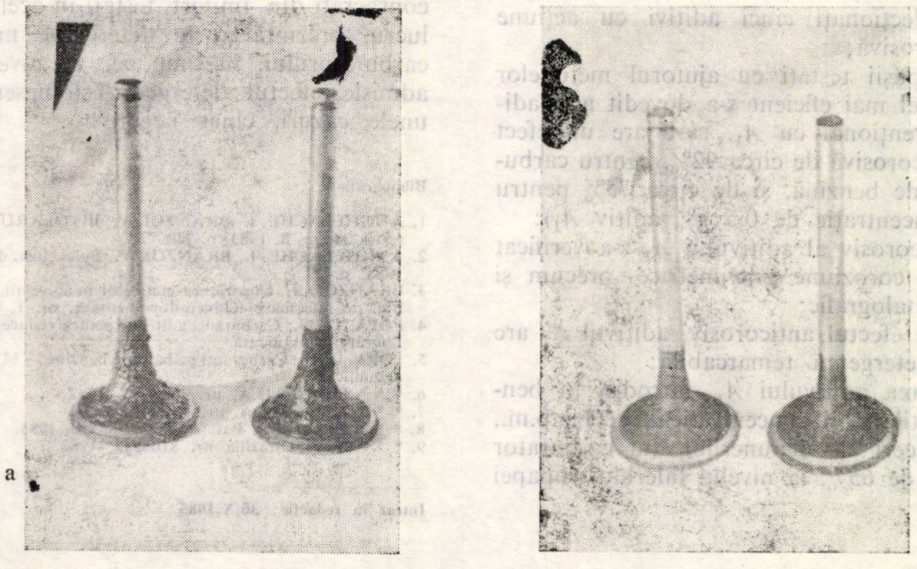


Fig. 5. Aspectul supapelor motorului Dacia-1300, care a funcţionat conform metodologiei de referinţă:
a) după funcţionarea cu carburant de referinţă; *b)* după funcţionarea cu carburant de referinţă + 500 p.p.m. aditiv A_1.

Tabelul 9

REGIMURILE FUNCȚIONALE ALE MOTORULUI DACIA-1300 (R-810—99) PE DURATA UNUI CICLU DE FUNCȚIONARE

Nr.	Turația, rot./min.	Sarcina la frînă, N	Temperatura apă		Ulei în carter, °C	Presiune ulei în rampă, bari	Durata, min
			intrare	ieșire			
1	1 800±25	0	37±3	40±3	25±3	3,7—4,2	50
2	2 400±25	49	43±3	45±3	30±3	3,7—4,2	120
3	4 000±25	63,7	85±3	90±3	83±3	3,0—3,5	120
4	1 800±25	0	43±3	45±3	30±3	3,0—3,6	10
5.	Motorul este oprit. Pompele exterioare pentru răcirea motorului continuă să funcționeze. Temperatura apei și uleiului se menține la 30°C						60

Tabelul 10

INFLUENȚA ADITIVĂRII CU ADITIVUL A_1 CARBURANȚILOR DE TIP BENZINE —Me—OH ASUPRA PĂSTRĂRII CURATE A SISTEMULUI DE ADMISIE AL MOTORULUI DACIA-1300 (R-810—99).

Carburanți utilizați	Depunere medie, mg					Notă medie, detergență la nivel taler supapă admisie	Notă detergență cameră amestec carburator
	taler supapă admisie, mg	cap supapă admisie, mg	galerie admisie, mg	cap piston, mg	cameră ardere chiulasă		
M—13	311	142	1420	1130	620	5,7	6,9
M—13A_1	104	168	612	1147	485	8,5	9,85

Notă: Eficiența păstrării curate a sistemului de admisie în prezența aditivului A_1 este:
— la nivelul talerului supapei de admisie: 66,5%;
— la nivelul galeriei de admisie: 56,9%;
— la nivelul carburatorului: 42,7%;
— la nivelul camerei de ardere chiulasă: 21,8%;
— la nivelul cap supapă admisie: —18,3%;
— la nivelul cap piston: —1%.

CONCLUZII

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii eficienței unor aditivi pentru reducerea efectului corosiv al amestecurilor de benzine — — metanol asupra unor piese din sistemul de admisie și de distribuție al motorului Dacia-1300, au condus la următoarele rezultate:

— au fost selecționați cinci aditivi cu acțiune potențial anticorosivă;

— dintre compușii testați cu ajutorul metodelor electrochimice, cel mai eficient s-a dovedit a fi aditivul notat convențional cu A_1, care are un efect de protecție anticorosivă de circa 92%, pentru carburator și pompă de benzină, și de circa 75% pentru piston (la o concentrație de 0,5 g% aditiv A_1);

— efectul anticorosiv al aditivului A_1 s-a verificat și prin teste de coroziune gravimetrice, precum și prin studiul metalografic;

— simultan cu efectul anticorosiv, aditivul A_1 are și o eficiență detergentă remarcabilă;

— prin utilizarea aditivului A_1, introdus în benzina de bază (neetilată), în concentrație de 1 300 p.p.m., au rezultat reduceri ale depunerilor din carburator de circa 64% și de 65%, la nivelul talerului supapei de admisie;

— aditivul are o eficiență detergentă notabilă și în cazul amestecurilor de benzină — metanol, reducerea depunerilor fiind de 66% la nivelul talerului supapei de admisie, de 57% la nivelul galeriei de admisie și de 43%, la nivelul carburatorului.

Efectul detergent al aditivului A_1 este cu atît mai important, cu cît cea mai mare parte a aditivilor consacrați din import, testați în aceleași condiții de lucru, prezintă efecte detergente numai la nivelul carburatorului, în timp ce, la nivelul supapei de admisie, efectul detergent este nesemnificativ, iar în unele cazuri, chiar negativ.

Bibliografie

1. ANGHELACHE, I., BRÂNZOI, V., BIVOLARU, I., Rev. Chim. (București), 34, nr. 8, 1983, p. 740.
2. ANGHELACHE, I., BRÂNZOI, V., Bulet. Inst. de Petrol și Gaze, nr. 1, 1983, p. 29.
3. BRÂNZOI, V., Coroziunea metalelor în solvenții organici, în Coroziune, Bul. de informare tehnico-documentară, nr. 1, 1983, p. 54.
4. POPA, D. G., Carburanți aditivați pentru reducerea poluării atmosferei, Lucrare nepublicată
5. POPA, D. G., Carburanți pe bază de benzine — MTBE — alcooli, Lucrare nepublicată.
6. * * * Brevet S.U.A. nr. 4338003, 1982
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 4376635, 1983.
8. * * * Brevet Eur. Pat. Appl. nr. 85510, 1983.
9. * * * Brevet Brazilia nr. 8106583, 1983.

Intrat în redacție: 30.X.1985

CONSTANTIN CÂRLOGANU

Nori de vapori combustibili

C. Z.: 662.612.5

Scăparea în atmosferă, din cauza unei avarii, a unor substanţe combustibile şi aprinderea lor pot produce diverse efecte termice şi explozive, dependente de debit, condiţiile atmosferice, timpul scurs pînă la aprindere etc. Se prezintă posibilităţile de formare şi de aprindere a norilor de vapori explozivi şi urmările deflagraţiilor care au loc. Se descriu măsurile care trebuie luate la proiectarea, construirea şi exploatarea instalaţiilor în care se lucrează cu substanţe capabile să formeze nori de vapori explozivi, relevîndu-se faptul că, odată format norul, practicile de care se dispune în prezent nu sînt suficiente pentru a împiedica producerea deflagraţiei.

The leaks and the ignition of some combustible matters, because of mishaps, may lead to explosions depending on the flow rate, the weather conditions, the ignition time, a.s.o. The formation and ignition of the explosive vapour clouds are described and the consequences of the deflagration are presented. The paper deals with the steps to be taken when designing, building and operating a plant which produces substances prone to forming explosive clouds. Once a cloud is formed, the existing methods are not enough for the prevention of the deflagration.

Выпуск, из-за аварий, в атмосферу горючих веществ и их воспламенение может вызывать разные термические и взрывные эффекты в зависимости от расхода атмосферных условий периода времени до воспламенения и др. Указываются возможность образования и воспламенения облаков взрывных паров и какие могут быть последствия. Описываются те меры которые необходимо принять при проектировании, строительстве и эксплуатации установок, работающих с веществами, могущими образовать облака взрывных паров, отмечая тот факт, что раз облако образовалось, существующая по сегодняшний день практика недостаточна для предотвращения взрыва.

Scăparea în atmosferă a unor substanţe inflamabile, urmată de aprinderea lor, poate produce o mare varietate de efecte termice şi explozive.

Cel mai simplu caz este cel al unui foc continuu produs de aprinderea combustibilului la punctul de scăpare, care arde cu o viteză constantă pînă cînd curgerea este întreruptă, sau focul este stins. Cea mai mare pagubă este produsă de radiaţia termică, deoarece căldura de ardere produce distrugeri în vecinătăţi sau arsuri personalului surprins în zonă.

Dacă vasul care conţine substanţa combustibilă (lichid, gaz lichefiat, gaz comprimat etc.) este învăluit de flăcări, atunci rezistenţa mecanică a pereţilor scade şi poate exploda, împrăştiind substanţa combustibilă aprinsă pe suprafeţe mari. Aceasta produce o radiaţie termică intensă şi periculoasă, cu distrugeri de instalaţii şi accidente umane.

Gazele sau vaporii inflamabili care pot scăpa dintr-o instalaţie, din diferite cauze (rupturi de conducte, spargeri de utilaje, reacţii necontrolate etc.), neaprinse la locul scăpării, pot produce accidente diferite şi, adesea, cu mult mai mari decît cele menţionate.

Dacă gazele sau vaporii combustibili nu se aprind la sursa de scăpare, în funcţie de compoziţie, caracteristici fizice, condiţii atmosferice se deplasează sub forma unui nor, la diverse distanţe, pînă cînd o sursă oarecare le aprinde. Aprinderea produce arderea cu viteze mari şi fronturi de flacără largi, iar explozia care are loc creează suprapresiuni locale care distrug instalaţiile şi accidentează grav personalul aflat în zonă [1].

1. Vitezele de ardere a amestecurilor combustibile

Un amestec de aer sau oxigen cu un anumit combustibil este capabil să fie aprins şi să întreţină arderea, dacă se găseşte în anumite limite de concentraţii (limita inferioară, cu cel mai scăzut procent de combustibil şi limita superioară, cu cel mai scăzut procent de oxidant în amestec). În interiorul acestor limite, toate amestecurile pot fi aprinse şi autosusţin arderea [3].

Este însă un fapt curios al naturii că acelaşi amestec combustibil care arde în mod normal cu o viteză a

Ing. CONSTANTIN CÂRLOGANU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică – Bucureşti.

flăcării laminare de pînă la cîţiva metri pe secundă poate să susţină, în anumite condiţii iniţiale şi limită, o ardere deflagrantă cu viteze de aproximativ 100 de ori mai mari, sau o ardere detonantă cu o viteză de ardere de peste 1 000 de ori mai mare decît arderea într-o flacără normală, controlată [7].

Pentru cele două tipuri de ardere cu viteze ridicate, deflagrantă şi detonantă, limitele procentuale de combustibil în amestec se află în interiorul limitelor de ardere, dar sînt, în general, mai restrînse decît la arderea cu viteze normale şi diferite între ele. În literatura de specialitate, se găsesc pentru o serie de substanţe combustibile tabele cu limite de ardere în flăcări laminare cu preamestec, arderi explozive deflagrante şi detonante [4].

Dezvoltarea suprapresiunii în timp la cele două tipuri de ardere explozivă (deflagraţii şi detonaţii) este diferită, fiind evident în funcţie de viteza de ardere; presiunea finală, după producerea fenomenului, atinge la deflagraţii 0,6—0,8 MPa, iar la detonaţii este cel puţin dublă.

Procesele de ardere pot avea loc în preamestecuri combustibile care se află în tuburi, în volume închise (vase, rezervoare, reactoare) şi în spaţii deschise. Arderea normală poate fi condusă în tuburi sau în spaţii deschise, la ieşirea fluxului combustibil din tuburi. Arderea deflagrantă sau detonantă poate avea loc în toate cele trei situaţii.

2. Formarea norilor de vapori combustibili

Dacă într-o instalaţie, care lucrează cu gaze sau gaze lichefiate combustibile, se produce o scăpare mare (de exemplu, de ordinul a 0,2—3 t/min), din diverse motive, ca ruperea unei conducte, a unei armături, spargerea unui vas de depozitare pentru gaze lichefiate, blocarea în poziţia deschis a unei supape care eşapează în aer liber ş.a., atunci gazul sau vaporii care expandează în aer liber se acumulează deasupra instalaţiei, mai ales cînd nu sînt curenţi de aer, se amestecă cu aerul în anumite zone în limitele de inflamabilitate, formînd aşa-numiţii „nori de vapori explozivi". Aceşti nori pot fi observaţi uneori cu ochiul liber, dacă sînt formaţi din gaze lichefiate şi temperatura atmosferică este scăzută, deoarece, prin evaporare, gazele lichefiate se răcesc şi, ajungînd în atmosferă, condensează împreună cu vaporii de apă, formînd o ceaţă.

Este important de arătat că atunci cînd se produce o crăpătură într-un vas care conţine gaze lichefiate, o rupere de racord, o scurgere printr-un ventil defect sau uitat deschis pe partea de vapori, nu întreaga cantitate de gaze lichefiate se evaporă, ci numai cea pe care energia internă a lichidului o poate evapora. Ea se poate estima cu relaţia:

$$g = \frac{G \cdot cp \cdot \Delta t}{L_v}$$

în care:

g este greutatea lichidului care se evaporă;
G — greutatea lichidului din vas;
c_p — căldura specifică a lichidului;
Δt — diferenţa între temperatura lichidului din vasul de presiune şi temperatura sa de fierbere la presiunea atmosferică;
L_v — căldura latentă de vaporizare.

Dacă se ţine seama şi de celelalte surse de căldură (a vasului, a izolaţiei etc.) este posibil ca peste 50% din gazul lichefiat să se evapore şi să formeze nori de vapori explozivi.

În general, norii de vapori explozivi pot fi formaţi din gaze mai uşoare ca aerul (metan, amoniac), dar explozia lor este mai rară, deoarece ele se ridică în straturile superioare sau se împrăştie repede. Gazele lichefiate sau puternic refrigerate, cu greutatea specifică apropiată de cea a aerului, sau mai mare (etan, etilenă, acetilenă, propan, propilenă, butan, butene, butadienă, ş.a.) formează cei mai mulţi nori de vapori explozivi. În sfîrşit, lichidele calde sub presiune, cu puncte de fierbere mai mici de 100°C, pot forma nori de vapori explozivi; în această categorie intră ciclohexanul, metanolul şi etanolul, solvenţii etc. [8].

Pericolul cel mai mare de formare a norilor explozivi îl prezintă hidrocarburile C_2—C_6 şi, în special, gazele lichefiate C_3—C_4, lichidele combustibile cu temperaturi de fierbere scăzute şi volatilităţi ridicate, apoi gazele combustibile, exceptînd hidrogenul. În legătură cu explozia norilor formaţi din lichide combustibile, se precizează că o parte din nori pot fi vapori şi/sau ceaţă şi aer, altă parte, lichid pulverizat fin, în amestec cu aerul [5].

Explozii ale unor nori de pulberi combustibile nu sînt menţionate în literatură. Totuşi, explozii secundare ale unor amestecuri de pulberi combustibile cu aerul, formate în halele industriale ca urmare a dispersiei pulberilor depuse în timpul funcţionării pe utilaje, conducte, pereţi etc., după prima explozie, sînt menţionate ca a doua explozie sau explozii secundare [4].

3. Aprinderea norilor de vapori combustibili

Există numeroase surse de aprindere a norilor de vapori combustibili, ca, de exemplu, de la cuptoare, de la electricitate statică, scîntei, supraîncălziri ale utilajelor dinamice în diverse locuri, izolaţie imperfectă a unor conducte cu temperatură peste cea de aprindere a amestecului ş.a. Sigur este că peste 95% din norii de vapori explozivi formaţi, s-au aprins, aşa cum rezultă din analiza a peste 170 de cazuri; probabilitatea ca o dată norii de vapori explozivi formaţi, să nu se aprindă, este foarte mică [2, 5].

4. Deflagraţii şi detonaţii în norii de vapori combustibili

Deflagraţia sau explozia se propagă ca o undă de combustie, cu viteză subsonică, susţinută de energia reacţiei chimice, pe cînd detonaţia este susţinută tot de energia reacţiei chimice, într-o undă de şoc puternic comprimată, care se propagă cu o viteză de 700—2 200 m/s. De obicei, trecerea la unda de şoc se face după ce s-a produs deflagraţia, ambele treceri, de la combustie la deflagraţie şi de la deflagraţie la detonaţie, producîndu-se cu o detunătură. Trecerea la diverse trepte de viteză de ardere se face după ce flacăra a parcurs o anumită distanţă, respectiv, după ce a fost depăşit timpul de inducţie.

La arderea controlată, amestecul combustibil curge spre frontul flăcării, cu o viteză apropiată de cea de ardere. În norii de vapori combustibili, frontul flăcării înaintează în masa de gaze combustibile, cu o anumită viteză, ca o undă sferică, producînd un efect termic şi, prin el, compresia mediului, care, în epicentru, poate depăşi 70 kPa, descrescînd apoi cu distanţa. Presiunile de peste 35 kPa sînt periculoase pentru oameni, presiunile mai mari distrug clădirile şi instalaţiile tehnologice, făcînd victime în rîndul personalului aflat în zonă. În figura 1, este dată variaţia presiunii cu distanţa faţă de centrul exploziei [6].

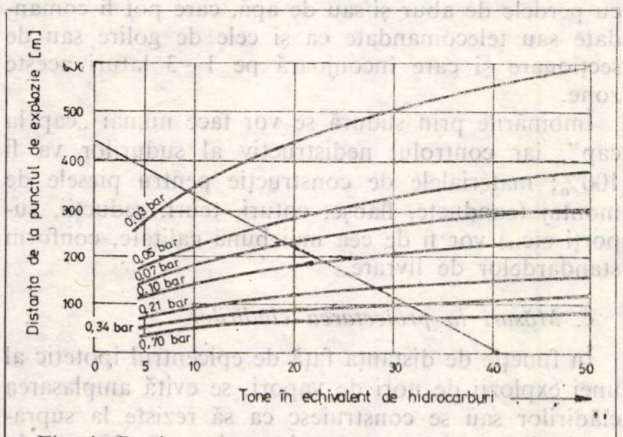


Fig. 1. Presiunea maximă de explozie la diferite distanţe de centrul ei (2% din vaporii de combustibil din nor, participă la explozie).

În ultimii ani, s-a pus tot mai des întrebarea dacă o anumită explozie produsă într-un nor de vapori combustibili, a fost deflagraţie sau detonaţie. Majoritatea părerilor converg spre faptul că o detonaţie în nori de gaze explozive prin aprindere comună este un fapt incredibil [7] în absenţa unei aprinderi cu un exploziv foarte puternic şi în cantitate de peste 100 g. De altfel, martori oculari avizaţi arată că după aprindere au auzit în toate cazurile o singură explozie (cea de la combustie normală la deflagraţie) şi nu şi pe cea de-a doua (de la deflagraţie la detonaţie) [8].

Transformarea deflagraţiei în detonaţie este posibilă în anumite condiţii speciale de accelerare a vitezei de ardere, prin crearea unei turbulenţe ridicate. Asemenea turbulenţe se creează în tuburi cu obstacole echidistante sau cu spirale montate în lungul tubului [7].

Nu se cunosc metode de accelerare a vitezei de ardere în norii de gaze combustibile, cu excepţia injecţiei unei flăcări puternice în nor, aprinderii cu un exploziv puternic, întîlnirea undei de deflagraţie cu un paravan sau variante ale acestora.

5. Efectele deflagraţiei norilor de vapori explozivi

Se consideră deosebit de periculoase deflagraţiile norilor de vapori combustibili care conţin între 5 şi 50 t vapori de hidrocarburi. Sub această limită inferioară, intensitatea exploziei este mică, considerînd că numai circa 2% din întreaga cantitate de hidrocarbură arde, iar peste 50 t, scăparea fiind aşa de mare, amestecarea hidrocarburii cu aerul este anevoioasă şi efectul de suprapresiune mai scăzut [6].

În centrul undei de deflagraţie, presiunea poate depăşi 70 kPa timp de 20 ms, apoi descreşte cu distanţa, astfel că la 200 m, indiferent de greutatea hidrocarburilor din norul de vapori combustibili, suprapresiunea nu depăşeşte 10 kPa. Suprapresiunile mai mari de 10—20 kPa sînt periculoase pentru oameni, iar pe o rază de circa 200 m din centrul exploziei conductele se rup sau sînt deformate, acelaşi lucru se întîmplă cu rezervoarele sau cu vasele de depozitare, izolaţiile termice şi acoperişurile halelor deschise sînt smulse, clădirile dărîmate. În general, explozia este urmată de incendii, care practic distrug instalaţiile, aprind rezervoarele, deformează utilajele, avariază estacadele, provocînd a doua aprindere a substanţelor combustibile care se scurg din conductele rupte. Din cauza exploziilor ulterioare şi a incendiilor ce apar în numeroase puncte, intervenţiile echipelor de salvare şi de stins incendii sînt anevoioase [2].

6. Măsurile care trebuie luate la proiectarea, construcţia şi exploatarea instalaţiilor care lucrează cu substanţe capabile să formeze nori de vapori explozivi

În cele 177 de cazuri de formare de nori de vapori explozivi menţionate în literatura de specialitate [5], au fost identificate peste 30 de substanţe organice care au format nori de vapori, mai ales hidrocarburi C_2—C_6 şi, dintre acestea, cele mai periculoase sînt hidrocarburile C_3—C_4. Puţine cazuri de explozii de gaz metan (chiar lichefiat) sau de hidrogen sînt menţionate în literatură. De asemenea, nu se menţionează nici o măsură ca, odată norul de vapori explozivi format, deflagraţia să poată fi evitată. Acesta este încă un domeniu de cercetare care ar putea conduce în următorii ani la găsirea unor soluţii salvatoare pentru împrăştierea norilor, inhibarea aprinderii şi, în ultimă instanţă, evitarea producerii deflagraţiei.

Toate măsurile care se preconizează în prezent se referă la construcţia unor instalaţii cu materiale de cea mai bună calitate, care să evite scăpările de vapori, cu execuţie îngrijită şi atent controlată, cu distanţe între obiecte mai mari decît cele de pînă acum şi cu clădiri cu rezistenţă ridicată la suprapresiuni, precum şi cu sisteme eficiente pentru alarmarea personalului.

În continuare, se va încerca o sistematizare a acestor măsuri, pe baza experienţei cîştigate şi a diverselor propuneri din normative, literatura de specialitate, studii de caz etc.

a. *Zonarea şi distanţele în interiorul şi faţă de vecinătăţile instalaţiei care lucrează cu substanţe susceptibile de a forma nori de vapori explozivi*

Aceste măsuri sînt destinate evitării sau diminuării pierderilor în vecinătăţi, cînd într-o instalaţie se produce o deflagraţie în norul de vapori explozivi. Nici distanţele mărite între instalaţii nu reprezintă totdeauna o certitudine de evitare a accidentelor în vecinătăţi, deoarece formarea norului nu este dependentă numai de cantitatea de substanţă scăpată în atmosferă ci şi de locul accidentului, poziţia sa în plan şi pe verticală, de condiţiile meteorologice (mai ales de vînt), durata între începutul pierderilor de vapori şi aprinderea norului ş.a.

Reglementările naţionale de prevenire a incendiilor stabilesc distanţele la care se amplasează instalaţiile care produc sau prelucrează substanţe capabile să formeze nori de vapori explozivi, faţă de cele mai reprezentative tipuri de vecinătăţi. Unele recomandări din literatură pentru aceste distanţe, [6] se găsesc în figura 2.

Oricum, o amplasare izolată a instalaţiilor şi a depozitelor cu substanţe capabile să formeze vapori periculoşi, fără alte fabricaţii în direcţia vînturilor

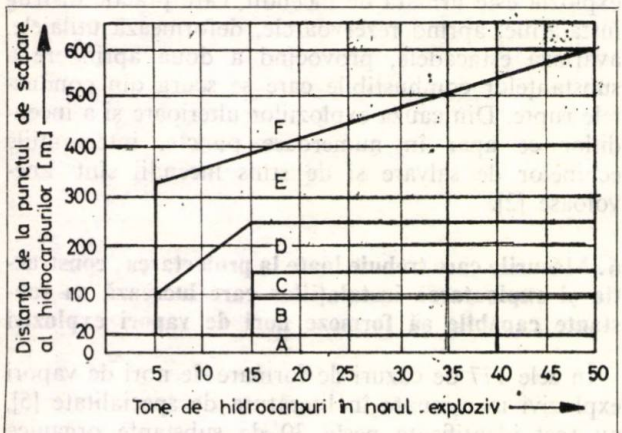


Fig. 2. Cele mai importante restricţii la proiectarea instalaţiilor în care pot apărea scăpări necontrolate de gaze şi vapori combustibili:

A — suprafaţă neocupată de clădiri; *B* — suprafaţă în care pot apare la explozii presiuni de 70 kPa (0,7 bari) timp de 20 ms; *C* — suprafaţă în care pot apare presiuni de 0,2—0,7 bari. Nu se amplasează depozite de presiune joasă; *D* — suprafaţă pe care pot apare presiuni de 0,1—0,2 bari. Ferestrele se protejează, nu se amplasează şosele publice; *E* — nu se amplasează locuinţe pentru populaţie; *F* — nu sînt restricţii de amplasament.

dominante, cu distanţe considerabil mai mari faţă de vecinătăţi, în poziţia mai ridicată a terenului, pentru a permite o uşoară dispersie a vaporilor în caz de necesitate, reprezintă cîteva măsuri minime de care trebuie să se ţină seama la proiectarea planului general al unui complex industrial.

b. *Măsuri tehnologice şi de montaj*

Proiectarea tehnologică, amplasarea utilajelor şi montajul conductelor joacă un rol deosebit, mai ales în prevenirea formării norilor de vapori explozivi, dar şi pentru protecţia instalaţiilor după ce s-a produs scăparea de vapori. O serie de măsuri importante care trebuie luate la proiectare, de natura celor ce urmează, măresc securitatea instalaţiilor tehnologice şi a depozitelor.

Utilajele şi conductele pentru materiile prime, intermediare, sau produse finite care pot forma nori de vapori explozivi, trebuie să aibă volume/diametre cît mai mici şi îmbinări prin flanşe cît mai puţine.

Materialele de construcţie pentru utilaje, conducte, armături, coturi, teuri, reducţii etc., trebuie să aibă rezilienţa garantată la temperatura de fierbere a produsului, corespunzător la 20% din presiunea de calcul.

Este necesară prevederea unor sisteme de golire rapidă la faclă, prin intermediul vaselor de faclă (din care produsul se evaporă apoi şi se trimite în conducta de faclă) prin ventile comandate centralizat, dar şi cu posibilitate de comandă locală; golirea se face pe lichid, după evacuarea lui se face depresurizarea.

Zonele cu pericol vor fi prevăzute cu sisteme de ventile telecomandate (hidraulic, electric sau pneumatic) pentru secţionare şi izolare. Se recomandă şi ventile autoînchizătoare pe racordurile de golire ale rezervoarelor, mai ales la cele de cale ferată.

Zonele tehnologice cu foc deschis sau cu pericol de incendiu pronunţat, ori cu capacitate de depozitare mai mare, de exemplu, peste 5 t, vor fi prevăzute cu perdele de abur şi/sau de apă, care pot fi comandate sau telecomandate ca şi cele de golire sau de secţionare şi care înconjoară pe 1—3 laturi aceste zone.

Îmbinările prin sudură se vor face numai „cap la cap", iar controlul nedistructiv al sudurilor va fi 100%; materialele de construcţie pentru piesele de montaj (conducte, flanşe, coturi, teuri, reducţii, suporţi etc.,) vor fi de cea mai bună calitate, conform standardelor de livrare.

c. *Măsuri la proiectarea clădirilor*

În funcţie de distanţa faţă de epicentrul ipotetic al unei explozii de nori de vapori, se evită amplasarea clădirilor sau se construiesc ca să reziste la suprapresiunile care se pot produce timp de 20 ms; în eventualitatea unui accident.

Camerele de comandă şi de distribuţie electrică se amplasează la minimum 30 m faţă de instalaţie; vestiarele, atelierele de întreţinere, depozitele de produse combustibile sau de materiale trebuie amplasate la distanţe de peste 50—100 m, conform diagramei din figura 2.

d. *Măsuri de alarmare a personalului de exploatare*

Instalaţiile care lucrează cu produse care pot forma nori de vapori explozivi, trebuie dotate cu staţii interfon în dublu sens, cu comunicare centralizată de la tabloul de comandă şi din diverse puncte la tabloul de comandă. Orice avarie cu formare de nori de vapori, care poate fi sesizată uşor de către personalul de operare din cîmpuri, prin zgomotul şi ceaţa produsă, trebuie anunţată imediat la tabloul de comandă.

Pentru scăpările mici, care pot deveni periculoase, la instalaţiile montate în spaţii închise, în mod obligatoriu, dar şi la cele în aer liber, facultativ, în locurile considerate primejdioase, se montează, după anumite reguli, detectoare de gaze, cu semnalizare şi alarmă centralizată, din cîmpuri la tabloul de comandă.

Pentru avarii cu scăpări periculoase, care pot forma nori de vapori explozivi, se face alarmarea personalului, pentru efectuarea principalelor manevre, ca de exemplu:

— golirea parţială sau totală a instalaţiei la vasele de avarie;

— izolarea parţială sau totală a instalaţiei prin ventilele de secţionare telecomandate;

— stingerea tuturor focurilor, inundarea cu abur a camerelor focale, oprirea aparatelor dinamice;

— punerea în funcţiune a perdelelor de abur şi de apă;

— scoaterea instalaţiei de sub tensiune etc.

După efectuarea acestor manevre, care se fac prin apăsarea unor butoane de comandă pentru operații multiple, în cel mai scurt timp, personalul de exploatare trebuie să părăsească instalația, în sens contrar vîntului sau perpendicular pe norul de gaze, în afara lui, trebuind să se îndepărteze la cel puțin 200 m de nor.

Manevrele menționate se pot efectua în orice caz, deoarece, în mod obișnuit, de la începerea și detectarea scăpării de vapori combustibili pînă la formarea norului și aprinderea lui, trec între 3 —10 min, uneori chiar mai mult sau mai puțin. Aprinderile care se produc inainte de 3 min produc în general incendii, însoțite sau nu de mici explozii, deoarece formarea norului presupune și amestecarea vaporilor cu aerul, într-un anumit raport, fenomen care nu se poate realiza într-un timp așa de scurt. Considerînd că numai 2% din căldura de combustie se transformă în undă de șoc [6], ceea ce înseamnă că 1 t hidrocarbură produce același efect ca 0,2 t trotil, scăparea a 5 t hidrocarbură în atmosferă și explozia lor echivalează cu explozia a 1 000 kg TNT (căldura de detonare a 1 kg TNT este 1 100 kcal, iar căldura de combustie a 1 kg hidrocarbură este 11 000 kcal).

Considerînd că 1 t hidrocarbură produce același efect de undă de șoc ca 0,2 t trotil, atunci explozia a 5 t hidrocarbură scăpată în atmosferă este echivalentă cu detonarea unei tone de trotil [6].

Concluzii

Rezultă că în instalațiile care folosesc substanțe capabile să formeze nori de vapori explozivi, se iau următoarele măsuri:

— proiectarea, construcția și exploatarea se face cu luarea tuturor măsurilor cunoscute, pentru a se evita pe cît posibil producerea avariei;

— în cazul în care totuși începe scăparea produsului periculos, este necesar să se ia toate măsurile pentru limitarea pierderilor de substanță și cele necesare pentru evitarea aprinderii norului format.

Din păcate, dacă s-au luat toate măsurile menționate și totuși norul de vapori explozivi s-a format, nu s-a găsit deocamdată posibilitatea de a fi făcut inofensiv, prin împrăștiere în atmosferă, (coborîrea concentrației sub limita inferioară de aprindere) inhibare sau prin alte metode.

Bibliografie

1. * * * Guidelines on Risk Management and Accident Prevention in the Chemical Industry — UNEP — United Nations Environment Programme. First Ed. 1982, ISBN 92807 1058 3, p. 22.
2. CHARLES, H., ,,Vervalin. Fire Protection Manual", ed. III, Gulf Publishing Co. Book Div. Houston, Texas, 1985.
3. CÂRLOGANU, C., ,,Introducere în ingineria reactoarelor chimice" Ed. Tehnică, București, 1980.
4. CÂRLOGANU, C., ,,Combustii rapide în gaze și în pulberi", Ed. Tehnică, București, 1986.
5. MARSHALL, V. C., Chem. Eng. 14 iun. 1982 p. 149.
6. KLETZ, A. T., Hydrocarbon Processing, oct., 1979, p. 205.
7. LEE, H. și JOHN S. ,,Fast Flames and Detonations. Amer. Chem. Society, 0097—6156/84/0249—011S09.00/0, 1984, p. 119.
8. KLATZ, A. T., ,,The Flixborough Disaster", Imperial Chemical Industries, Ltd. Wilton England, 1974.

Intrat în redacție: 10.I.1986

recenzii

I. MOLDOVAN: **Tehnologia resurselor energetice, II**, Ed. Tehnică, București, 1986, 280 pag.

Cel de-al doilea volum al lucrării cuprinde capitolele 6—10, în care sînt tratate prelucrarea avansată a resurselor petroliere, obținerea etilenei, energia nucleară și energia solară, ca surse noi de energie și hidrogenul, ca purtător de energie și carburant nepoluant.

Ca și în primul volum, în fiecare capitol sînt tratate principalele tehnologii de valorificare a resurselor energetice convenționale și, mai ales, neconvenționale — de vîrf — în ordinea apariției lor, mai cu seamă, în ultimul deceniu. Sînt prezentate aspectele teoretice, evaluarea economică a unor noi procedee, perspectivele în unele cazuri, cu referiri concrete la țara noastră.

Astfel, în capitolul al 6-lea se descrie prelucrarea avansată a petrolului: cracarea termică și catalitică, hidrocracarea, desulfurarea, prelucrarea benzinei, extracția cu solvenți, conversia distilatelor grele și a reziduurilor de distilare în scopul creșterii producției de produse albe și a prelucrării intensive în rafinării la hidrocarburi de bază pentru industria petrochimică, mai ales prin procedee de hidrogenare și hidrocracare.

În capitolul al 7-lea sînt prezentate procedeele de obținere a etilenei, produs de bază pentru industria petrochimică, ultimul produs care va părăsi complexele petrochimice și rafinăriile, indiferent dacă se obține din materii prime petroliere, metanol, gaze de sinteză sau biomasă. Se prezintă atît tehnologiile convenționale, cît și procedeele noi de piroliză a produselor petroliere. Sînt discutate căile de reducere a consumurilor energetice, întrucît procesele de piroliză sînt energointensive.

Obținerea energiei nucleare este tratată în capitolul al 8-lea al lucrării. Sînt enumerate tipurile de reacții nucleare, fabricarea combustibilului nuclear, reactoarele nucleare, securitatea acestora și accidentele majore ce pot surveni, depozitarea deșeurilor radioactive, reproducerea combustibilului nuclear epuizat și fuziunea nucleară, care, ca energie, nu pune problema resurselor și a poluării mediului ambiant.

Capitolul al 9-lea tratează energia solară, practic inepuizată. Biomasa reînnoibilă obținută prin bioconversia energiei solare, reprezintă, ca sursă de combustibil și materie primă pentru industria chimică, o soluție economică pentru majoritatea țărilor și, în special, pentru cele în curs de dezvoltare.

Ultimul capitol se ocupă de hidrogen ca purtător de energie, nepoluant într-un viitor previzibil. Hidrogenul se obține din apă, prin diverse procedee, în curs de perfecționare, ca electroliza cu electrod solid, cicluri termice, procedee allotermice etc. Intr-un subcapitol, se descriu metodele de depozitare, transport și utilizarea hidrogenului. Hidrogenul, ca purtător de energie, va deveni un combustibil de viitor utilizat în transporturi ca înlocuitor al combustibililor tradiționali, în rafinării pentru prelucrarea avansată a produselor petroliere grele etc. Lucrarea se adresează specialiștilor și studenților de la facultățile de chimie și chimizarea țițeiului și unui larg public interesat să cunoască evoluția unor tehnologii, care se ocupă de conversarea energiei.

C. A. COCIAȘU

LUMINIȚA VLĂDESCU și STELA TONEANU

Concentrarea și separarea sodiului și potasiului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni

Separarea cationilor Na^+ și K^+ cu ajutorul rășinilor schimbătoare de cationi este o problemă dificilă, din cauza diferenței mici dintre razele ionilor hidratați. Eluarea succesivă a ionilor Na^+ și K^+, dintr-o rășină s-a realizat cu soluții diluate de HCl (0,05—0,3 M), cînd cationii se obțin în stare pură, dar diluați în volume mari de efluent [1—8].

Studierea influenței parametrilor experimentali a arătat că, pentru separarea cationilor alcalini, sînt necesare rășini cu grad mare de reticulare, coloane lungi și viteze de curgere mici, ceea ce conduce la un timp lung de lucru (6—12 h) pentru o separare [9].

În scopul reducerii timpului necesar pentru separare și a micșorării diluției, s-a încercat folosirea ca eluanți a unor agenți de complexare, ca: acidul tetrametil-amoniu-uramil diacetic [10] și sarea de amoniu a acidului etilendiaminotetraacetic [11, 12].

În această lucrare se propune folosirea acidului percloric în scopul separării cationilor Na^+ și K^+ cu ajutorul rășinilor schimbătoare de cationi.

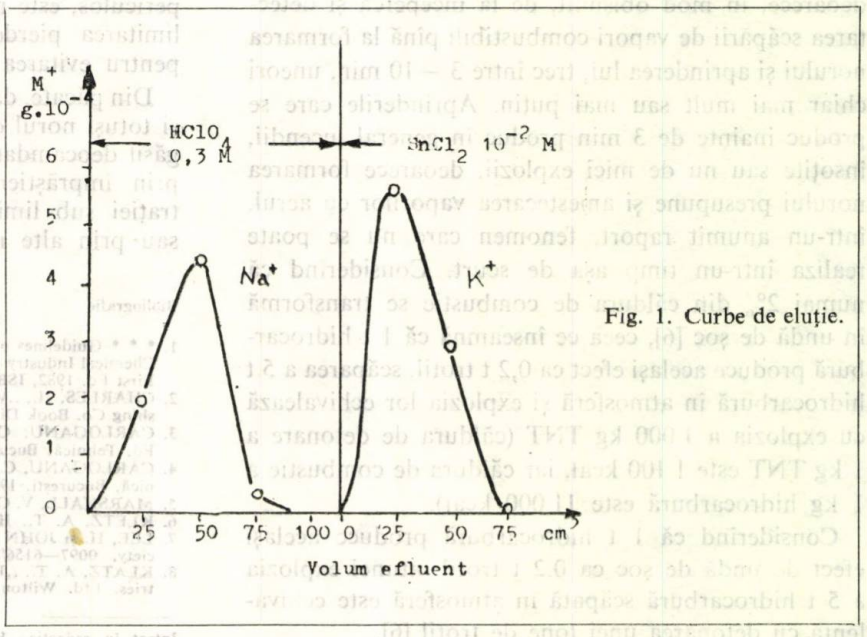


Fig. 1. Curbe de eluție.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII Na^+ ȘI K^+ DIN AMESTECURI SINTETICE, DUPĂ SEPARARE PE O COLOANĂ CU RĂȘINĂ SCHIMBĂTOARE DE CATIONI

Aciditatea soluției inițiale M	Aciditatea soluției-efluent		Cantitate			
	în fracțiunea care conține Na^+ M	în fracțiunea care conține K^+ M	Na^+		K^+	
			în probă, mg	determinat după separare, mg	în probă, mg,	determinat după separare, mg
2,15	0,3	1	0,23	0,20	0,39	0,40
2,15	0,3	1	0,46	0,50	3,90	3,78
4,00	0,3	1	1,15	1,36	1,95	1,80
4,00	0,3	1	2,34	2,50	0,39	0,30

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3:
— Soluții-etalon de Na^+ și K^+.
— Soluție apoasă de $HClO_4$ 0,3 M.
— Soluție apoasă de $SnCl_2$ 10^{-2} M cu conținut de HCl 1 M.
— Soluție apoasă de hidroxilamină 20%.
— Spectrometru de emisie în flacără Carl Zeiss Jena

Experiențele de schimb ionic s-au efectuat în coloane de sticlă de 20 cm lungime și diametrul de 1 cm, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu șlif, iar la partea inferioară cu un robinet. În coloane, s-au introdus cantități cunoscute (6—10 g) de rășină schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3, purificată și activată în forma ionică H^+, prin spălare cu HCl 4 M și apoi cu apă distilată, pînă la probă negativă pentru ionii Cl^-.

Determinarea cantitativă a ionilor Na^+ și K^+ s-a făcut prin spectrometrie de emisie în flacără.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-a studiat influența acidului percloric asupra eluării cationilor Na^+ și K^+ fixați într-o rășină schimbătoare de cationi în forma ionică H^+.

În acest scop, după fixarea în cationit a unor cantități cunoscute de Na^+ și K^+, s-a trecut prin rășină soluție de $HClO_4$ 0,3 M și s-a urmărit prezența cationilor în efluent. Acidul percloric determină precipitarea $KClO_4$ în coloană, dar eluează cantitativ ionii Na^+.

După spălarea coloanei cu apă distilată, s-a trecut la recuperarea potasiului. Aceasta s-a realizat numai prin distrugerea percloratului sub acțiunea unor substanțe cu caracter reducător, ca hidroxilamina 20%, sau $SnCl_2$ 10^{-2} M. În figura 1 sînt prezentate curbele de eluție obținute în cazul aplicării acestei metode pentru separarea sodiului și potasiului dintr-o probă de 200 cm^3 soluție cu conținut de 2,15 M HCl.

Metoda de lucru a fost aplicată pe amestecuri sintetice ce conțineau cantități

Dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. STELA TONEANU, Institutul de Reactoare Nucleare și Electronice-Colibași.

cunoscute de Na^+ şi K^+ în soluţii de aciditǎţi diferite.
După cum se vede din tableul 1, cantităţile de Na^+ şi K^+ determinate după separare sînt în bună concordanţă cu cele luate în probă.

Concluzii

Prin folosirea acidului percloric într-un sistem de schimb cationic se poate realiza cu uşurinţă separarea ionilor Na^+ şi K^+.
Metoda permite concentrarea acestor oni în răşină, cînd ei se află în soluţii oarte diluate, şi regăsirea lor în final, în soluţii mai concentrate, cu aciditatea cunoscută. Acest fapt uşurează determinarea spectrometrică a ionilor, prin folosirea acelorași soluţii-etalon, indiferent de aciditatea iniţială a soluţiei supusă analizei.

Bibliografie

1. COHN, W. E. şi KOHN, H. W. J. Amer. Soc., **70**, 1948, p. 1986.
2. JENTZSCH, D. şi FROTSCHER, I. Z. anal. Chem., **144**, 1955, p. 1.
3. IONESCU, S., CONSTANTINESCU, O., GĂINAR, I., MIHALCU, M., şi TOPOR, D. St. cerc. chim., **4**, 1958, p. 313.
4. SAUTIER, G., Chim. Anal., **41**, 1959, p. 368.
5. KAYAS, G. J. Chim. Phys., **47**, 1950, p. 408.
6. STAROBINETS, G. L. şi MARTINCSIK, G. S Zh. Anal. Khim., **16**, 1961, p. 538.
7. SCHEIBE, F. şi SAUER, R. Z. Chem., **5**, 1965, p. 208.
8. NELSON, F., MICHELSON, D. C., PHILLIPS, H. O. şi KRAUS, K. A., J. Chromatog. **20**, 1965, p. 107.
9. WICKBOLD, E. Z. anal. Chem., **132**, 1951, p. 401, 459.
10. BÜSER W. Helv. chim. acta, **34**, 1951, p. 1635.
11. NELSON F. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1957, p. 813.
12. NELSON, F., DAY, R. A. şi KRAUS, K. A. J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 1960, p. 140.

Intrat în redacţie: 29.V.1985

MIRELA FĂGĂRĂŞAN, EMIL FĂGĂRĂŞAN

Determinarea hidroximetaboliţilor amitriptilinei prin spectrometrie de masă

Amitriptilina este un medicament antidepresiv triciclic cu spectru larg şi efecte sedative şi anxiolitice. Se utilizează, în special, în depresiile anxioase şi agitate.
Deşi a fost introdusă în terapeutică de o lungă perioadă de timp, semnificaţia metabolizării ei pentru eficacitatea terapeutică sau toxicitate nu este încă suficient clarificată [1–3]. O serie de lucrări din ultimii ani au demonstrat că unii dintre metaboliţii ei sînt activi farmacologic [4, 5], semnalînd importanţa stabilirii de metode specifice şi sensibile pentru determinarea lor din medii biologice.

Materiale şi metodă

Recoltarea probelor

Probele de sînge au fost recoltate de la doi voluntari, un bărbat şi o femeie, cărora li s-a administrat o doză unică de amitriptilină (50 mg), dimineaţa. La 4 h după administrarea dozei, s-a recoltat sîngele, care a fost imediat centrifugat, probele fiind păstrate la −20°C pînă în momentul analizei.

Izolarea hidroximetaboliţilor

Un mililitru, plasmă, tratată cu 1 ml NaOH 0,25 M, a fost supus la extracţii repetate cu 8 ml dintr-un amestec de *n*-hexan cu 1,5% alcool izoamilic. După separare prin centrifugare, stratul organic s-a evaporat, reziduul fiind păstrat pentru determinarea amitriptilinei netransformate şi a metaboliţilor neconjugaţi. Faza apoasă a fost adusă la $pH = 5{,}5$ prin acidulare cu HCl şi tratare cu o soluţie-tampon de acetat, care conţinea 0,1 U de ß-glucuronidază şi 0,05 U de arilsulfatază, pentru hidroliza metaboliţilor hidroxi-conjugaţi. După incubare la 37°C, timp de 20 h, amestecul a fost adus la $pH = 9$ şi supus la extracţii repetate cu cloroform. Fazele organice după separare au fost reunite cu reziduu

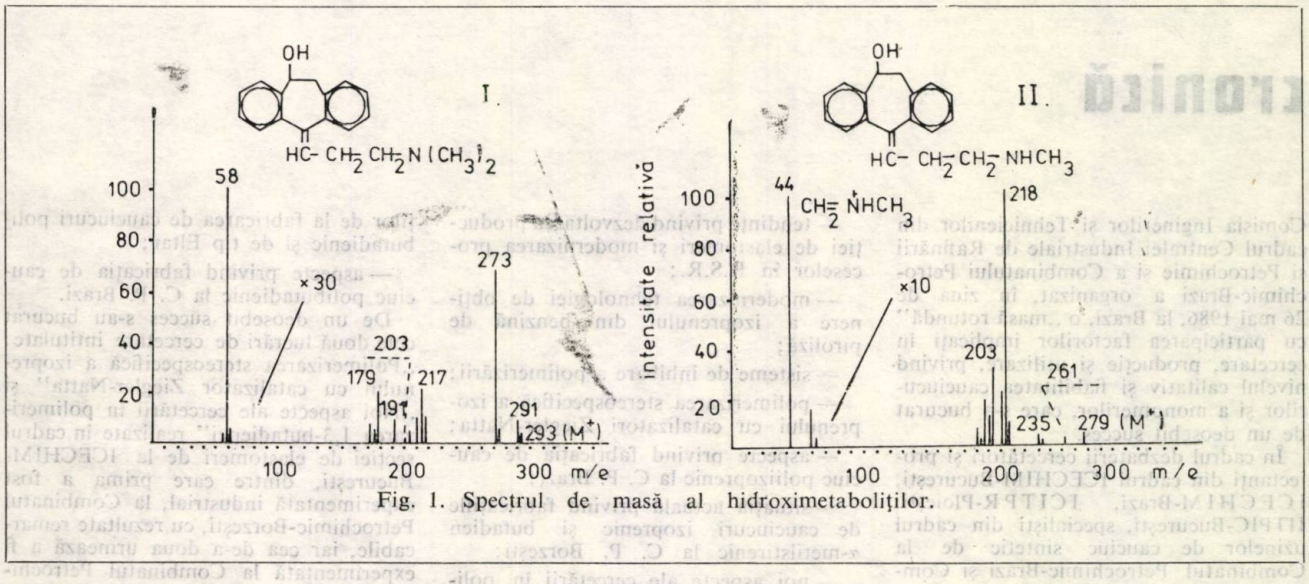


Fig. 1. Spectrul de masă al hidroximetaboliţilor.

obţinut din prima extracţie şi evaporate la sec. Extractul final reluat cu alcool metilic a fost utilizat pentru separarea amitriptilinei şi a metaboliţilor ei prin cromatografie în strat subţire. Ca adsorbant s-a folosit silicagel GF_{254}, iar pentru developare, sistemul de solvenţi: cloroform/metanol/acid acetic (47,5:47,5:5,5). După localizarea substanţelor prin fluorescenţa lor în lumină

Dr. farm. MIRELA FĂGĂRĂŞAN, Institutul Medico-Legal, Cluj-Napoca.
Dr. biol. EMIL FĂGĂRĂŞAN, Institutul de Medicină şi Farmacie, Cluj-Napoca.

UV, la 254 mμ, componenții separați au fost eluați din silicagel cu metanol și analizați prin spectrometrie de masă.

Determinarea structurii metaboliților prin spectrometrie de masă

Determinările au fost efectuate cu un aparat Varian Matt 111, prin introducerea probelor direct în camera de ionizare. Temperatura camerei de ionizare a fost de 200°C. Temperatura de evaporare a probelor a fost de 80°C. Ionizarea s-a făcut prin impact electronic, energia electronilor fiind de 80 eV.

Rezultate și discuții

Prin eluarea spoturilor cu valorile R_f=0,49 și 0,75 și determinarea spectrometrică de masă a celor două probe s-au obținut spectrele prezentate în figura 1. Prin compararea spectrului de masă al metabolitului (I) cu cel al amitriptilinei netransformate (fig. 2), s-a constatat că el prezintă picul molecular la valoarea m/e=293, mai mare cu 16 unități decît ionul molecular al amitriptilinei. Aceasta a sugerat că acest metabolit ar fi un derivat oxigenat. Picul de bază se găsește la valoarea m/e=58, fiind corespunzător fragmentului $H_2C=\overset{+}{N}(CH_3)_2$, rezultat din scindarea catenei laterale.

Existența fragmentului ionic m/e=275, care probabil s-a format prin pierderea unei molecule de apă din ionul molecular, a dus la presupunerea că acest metabolit ar fi 10-hidroxiamitriptilina. Prezența altor fragmente ionice la m/e=291 ($M-2$), 273 ($M-18-2$), 218($M-18-57$), 217($M-18-57-1$), precum și faptul că spectrul de masă al metabolitului (I) a fost identic cu cel

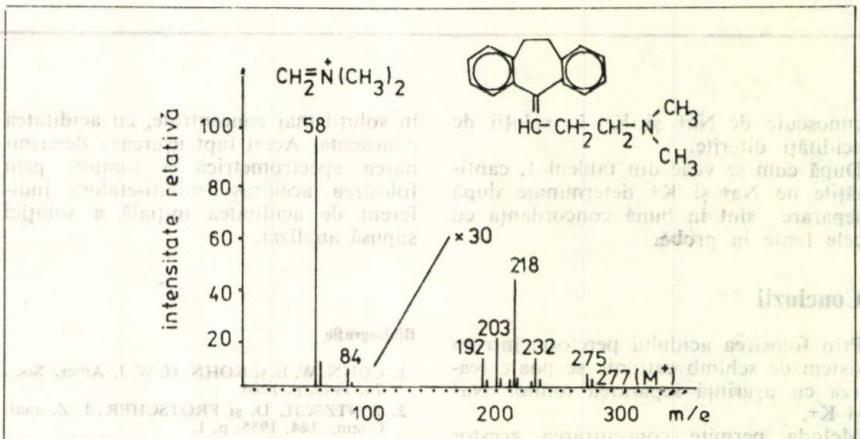


Fig. 2. Spectrul de masă al amitriptilinei.

al 10-hidroxiamitriptilinei obținute prin sinteză au permis să se tragă concluzia că acest metabolit este 10-hidroxiamitriptilina.

Metabolitul (II) prezintă ionul molecular la m/e=279. Picul de bază se găsește la valoarea m/e=44, fiind corespunzător fragmentului $H_2C=\overset{+}{N}HCH_3$, format prin scindarea catenei laterale. Picurile de la valorile m/e=261 și 218 au fost interpretate ca corespunzînd unor ioni care apar prin pierderea unei molecule de apă din ionul molecular și din ionul m/e=236 ($M-43$). Comparînd spectrul de masă al metabolitului (II) cu cel al 10-hidroxinortriptilinei obținută prin sinteză, s-a constatat că ele sînt identice. Astfel, s-a ajuns la concluzia că metaboliții (I) și (II) sînt monohidroxiderivații amitriptilinei și nortriptilinei. Ei se găsesc în plasmă, atît în formă liberă, cît și conjugată, aspect confirmat prin efectuarea determinărilor cu cele două reziduuri separate. Sensibilitatea metodelor utilizate este 1ng/ml și permite folosirea lor în studii de cinetică și metabolizare a amitriptilinei, chiar prin administrarea unei doze unice la copii.

Bibliografie

1. MADAKASIRA, S. și KHAZANIE, P. G., Clin. Pharmacol. Ther., 37, nr. 2, 1985, p. 145.
2. RICKESE, K., WEISE, Ch., CASE, G. și HUCKER, H., Psychopharmacology, 80, 1983, p. 14.
3. WAGNER, A., EKQVIST, B., BERTILSSON, L. și SJÖQVIST, F., Life Sci., 35, 1984, p. 1 373.
4. BAUMAN, P., GAILLARD, J. M., JONZIER-PEREY, M., GERBER, C. și BOURAS, C. Psychopharmacology, 84, 1984, p. 489.
5. BREYER-PFAFF., U., GAERTNER, H. J. și KEUTER, F. Psychopharmacology, 76, 1982, p. 240.

Intrat în redacție: 11.XI.1985

cronică

Comisia Inginerilor și Tehnicienilor din cadrul Centralei Industriale de Rafinării și Petrochimie și a Combinatului Petrochimic-Brazi a organizat, în ziua de 26 mai 1986, la Brazi, o „masă rotundă" cu participarea factorilor implicați în cercetare, producție și utilizare, privind nivelul calitativ și fiabilitatea cauciucurilor și a monomerilor, care s-a bucurat de un deosebit succes.

În cadrul dezbaterii cercetători și proiectanți din cadrul ICECHIM-București, ICECHIM-Brazi, ICITPR-Ploiești, IITPIC-București, specialiști din cadrul uzinelor de cauciuc sintetic de la Combinatul Petrochimic-Brazi și Combinatul Petrochimic-Borzești au prezentat un număr de zece comunicări referitoare la fabricațiile de cauciucuri poliizoprenic, polibutadienic, butadien-α-metilstirenic și de tip Eltar, inclusiv monomeri.

Lucrările prezentate au dezvoltat pe larg următoarele probleme:

— tendințe privind dezvoltarea producției de elastomeri și modernizarea proceselor în R.S.R.;

— modernizarea tehnologiei de obținere a izoprenului din benzină de piroliză;

— sisteme de inhibare a polimerizării;

— polimerizarea stereospecifică a izoprenului cu catalizatori Ziegler-Natta;

— aspecte privind fabricația de cauciuc poliizoprenic la C. P. Brazi;

— situația actuală privind fabricațiile de cauciucuri izoprenic și butadien α-metilstirenic la C. P. Borzești;

— noi aspecte ale cercetării în polimerizarea 1,3-butadienei;

— valorificarea fracțiunii acetilenice de la separarea butadienei din fracțiunea C_4 de piroliză și probleme privind asigurarea calității butadienei;

— aspecte privind recuperarea solvenților de la fabricarea de cauciucuri polibutadienic și de tip Eltar;

— aspecte privind fabricația de cauciuc polibutadienic la C. P. Brazi.

De un deosebit succes s-au bucurat cele două lucrări de cercetare intitulate: „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului cu catalizator Ziegler-Natta" și „Noi aspecte ale cercetării în polimerizarea 1,3-butadienei" realizate în cadrul secției de elastomeri de la ICECHIM-București, dintre care prima a fost experimentată industrial, la Combinatul Petrochimic-Borzești, cu rezultate remarcabile, iar cea de-a doua urmează a fi experimentată la Combinatul Petrochimic-Brazi.

Manifestarea științifică a constituit un prilej pentru un fructuos schimb de informații și experiență între cercetători, proiectanți și specialiștii din producție.

C. PANDELE

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Cererea și oferta mondială de rocă fosfatică

Capacitatea de producție, pentru roca fosfatică, se apreciază că va rămîne excedentară în următorii ani, față de cererea mondială. Indicele mediu de utilizare a capacității mondiale de producție va crește însă lent, de la 83%, cît s-a realizat în anul 1985, la 88%, în anul 1988, nivel ce va rămîne, probabil, constant timp de 10 ani. Țările din Europa de Vest (cu excepția Franței) vor continua să reprezinte o piață importantă, necesarul lor ridicîndu-se la 20,9 mil. t/an. Deficitul anual dintre producție și cerere, în țările din Europa de Est, se așteaptă să crească de la 6,3 mil. t în anul 1985, la 6,7 mil. t în anul 1990. Uniunea Sovietică este singurul producător de rocă fosfatică (zăcămintele sînt situate în regiunea Kola), acoperind aproximativ 60% din necesarul total al țărilor socialiste din Europa. În perspectivă, se așteaptă ca exportul de rocă fosfatică al U.R.S.S. să se reducă în favoarea prelucrării interne.

În țările Africii va crește rapid consumul de rocă fosfatică, determinat atît de creșterea consumului propriu, cît și de intrarea în funcțiune a unor complexe de prelucrare (pentru îngrășăminte chimice) a rocii în Maroc, Tunisia și Senegal. Cu toată creșterea cererii interne, țările Africii vor oferi pe piață un surplus de rocă fosfatică de 38,2 mil. t în anul 1990, față de 34,8 mil. t realizat în anul 1985.

În ceea ce privește America de Nord (S.U.A. și Canada) sînt prevăzute numai extinderi parțiale ale producției de acid fosforic pînă în anul 1990. Prognozele pe termen mediu și lung prevăd o mai bună utilizare a capacităților existente de prelucrare a rocii fosfatice. Față de o capacitate de producție de 61,94 mil. t rocă fosfatică în anul 1985, se va ajunge la 53,04 mil. t în anul 1990, surplusul de rocă scăzînd de la 18,94 mil. t în anul 1985 la 10,74 mil. t în anul 1990.

În America Latină, balanța rocii fosfatice este aproximativ echilibrată (cu excepția Mexicului, care importă 1,2 mil. t anual). Ca perspectivă, față de un deficit de 0,94 mil. t înregistrat în anul 1985, se va ajunge, către anul 1990, la creșterea acestui deficit cu 0,28 mil. t sau 1,12 mil. t total.

În Asia, China este principalul producător și consumator de rocă fosfatică. Politica guvernamentală a Chinei preconizează o creștere a cantităților de îngrășăminte fosfatice în perioada următoare, date fiond programele de creștere a producției agricole. Sînt previzibile creșteri ale consumului de rocă fosfatică în India, Indonezia, Filipine, Sri Lanka și Thailanda, involuții sînt de așteptat în Japonia, ca urmare a raționalizării și modernizării fabricației de îngrășăminte. Global în Asia, capacitatea de rocă fosfatică va crește de la 31,70 mil. t în 1985 la 40,52 mil. t în 1990; în același timp, cererea va crește de la 27,12 la 35,28 mil. t, în aceeași perioadă, dimensionînd excedentul la 4,58 mil. t în anul 1985 și 5,25 mil. t în anul 1990.

În zona Oceaniei, regiunea este dominată de Australia, pe a cărei piață se comercializează 2 mil. t rocă fosfatică/an, cantitate ce se presupune că va rămîne constantă în următorii 10 ani; deficitul de rocă în zonă va crește ușor în viitor, de la 0,70 mil. t în 1985 la 1,20 mil. t în 1990.

Balanța comercială a rocii fosfatice la nivel mondial este redată în tabelul 1

Phosphorus & Potassium, nr. 141, ian./febr. 1986, p. 2.

G. M.

Tendințe pe piața mondială a îngrășămintelor potasice

Anul 1985 a fost un an stagnant în ceea ce privește cererea de rocă potasică și prețul acesteia. Producția a scăzut cu 0,7—1,0 mil. t K_2O în anul 1985, comparativ cu anul 1984, cînd producția a atins 29,5 mil. t K_2O. Scăderi mai accentuate s-au înregistrat în Canada (unde s-a ajuns la 1,2 mil. t K_2O) și în S.U.A. (aici scăderea este de 300 000 t sau 20%, față de anul 1984). Prognozele pe termen mediu (pînă în 1990) nu sînt prea optimiste pentru producător, întrucît piețele sînt relativ saturate, ca, de pildă, cele din Europa de Vest, America de Nord, iar consumul de îngrășăminte potasice este în scădere.

Specialiștii firmei British Sulphur Corp, estimează că maximul de rocă potasică ce va putea fi produs va fi de 36 mil. t în anul 1990, iar consumul de potasiu, în această perioadă, va atinge 32 mil. t, de unde rezultă un surplus de 3—4 mil. t K_2O anual. În ceea ce privește dezvoltarea preconizată, se reține următoarele:

— Canada va ajunge la un export de 10,66 mil. t îngrășăminte pe bază de potasiu (exprimate în 100% K_2O), sau 61% din exportul anului 1984;

— Israelul și Iordania își măresc potențialul de export la 1,20 mil. t, respectiv 750 mii t K_2O în anul 1990, comparativ cu situația din 1984, cînd s-au exportat 906 700 t, respectiv 269 800 t K_2O;

— exportul U.R.S.S. se va ridica la circa 4 mil. t K_2O în anul 1990;

— creșteri modeste ale producției de îngrășăminte fosfatice se vor înregistra în R. F. Germania și R. D. Germană;

— în S.U.A., în 1990, exportul va scădea cu 42%, comparativ cu 1984, cînd s-au exportat 518 mii t K_2O.

Anumite schimbări, de mai mică importanță, se prevăd în comerțul cu rocă și îngrășăminte potasice în țările

Tabelul 1

BALANȚA COMERCIALĂ A ROCII FOSFATICE PE PLAN MONDIAL, mil. t ROCĂ FOSFATICĂ

	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Capacitate de producție	180,29	185,03	190,39	194,57	199,19	204,10
Cererea mondială	150,72	158,40	165,24	171,44	175,22	179,91
Excedent	29,57	26,63	25,15	23,13	23,97	24,19
Indice de utilizare a capacității	83	86	87	88	88	88

din Estul şi Vestul Europei; Franţa şi R. F. Germania îşi propun să-şi menţină pieţele existente, în timp ce ţările din Estul Europei îşi acoperă, în cea mai mare măsură, necesarul propriu din producţia internă.

Canada, cu o producţie excedentară, îşi va intensifica penetraţia pe pieţele Europei. Dintre ţările din America Latină, consumul cel mai important revine Braziliei, considerată al doilea consumator mondial după S.U.A., ajungînd la 1,1 mil. t K_2O în 1985, principalii furnizori fiind firme din Canada şi R. F. Germania.

Importul de îngrăşăminte cu potasiu al ţărilor din Asia se aşteaptă să crească cu 26%, ajungîndu-se la 4,58 mil. t K_2O în anul 1990. Piaţa indiană a îngrăşămintelor potasice se caracterizează prin existenţa contractelor pe termen lung cu furnizori din Canada, R. F. Germania, R. D. Germană şi Iordania; totalul importului va atinge 1,18 mil. t în anul 1990, comparativ cu 0,794 mil. t K_2O înregistrat în 1985. Se prevede ca R. P. Chineză să ajungă o consumatoare importantă, cu un nivel de 1 mil. t K_2O în anul 1990.

Algeria reprezintă cea mai importantă piaţă pentru extinderea consumului de sulfat de potasiu. În celelalte ţări din Africa, consumul de îngrăşăminte cu potasiu nu va creşte semnificativ pînă în anul 1990.

Phosphorus & Potassium nr. 141, ian./febr. 1986, p. 6.

G. M.

Consumul de îngrăşăminte nitrofosfatice în anul 1985 în S.U.A.

Consumul de îngrăşăminte fosfatice în S.U.A. a totalizat 5,53 mil. t în anul 1985, cu 1% mai puţin decît în anul precedent. Vînzările din sortimentul 18—46—0 reprezintă circa jumătate din întreaga cantitate de îngrăşăminte. Urmează sortimentul 10—34—0, cu vînzări de 886 700 t. Consumul total de îngrăşăminte pe bază de P_2O_5 şi K_2O a scăzut cu 5% faţă de anul precedent, ajungînd la 4,21 mil. t P_2O_5 şi 5,0 mil. t K_2O în anul 1985.

Consumul de superfosfat s-a redus cu 75 700 t, totalizînd 794 200 t, în timp ce sortimentul P_2O_5 a scăzut cu 12%, ajungînd la 30 800 t.

Phosphorus & Potassium nr. 141 ian./febr. 1986, p. 13

G. M.

Creşterea consumului mondial de îngrăşăminte bazate pe sulfat de potasiu

După cum este cunoscut principalul tip de îngrăşămînt cu potasiu este KCl, care reprezintă 95% din totalul sortimentelor de îngrăşăminte cu potasiu. Următorul sortiment, ca pondere, este sulfatul de potasiu, sortiment de tip superior, evident mai scump, al cărui consum s-a menţinut, în ultimii ani, la un nivel de 1,1 mil. t K_2O. Consumul a crescut, însă, rapid în 1984/1985, ajungînd la 1,8 mil. t.

K_2SO_4 se produce, în general, direct din minereu de sulfat de potasiu sau prin atacul cu acid sulfuric al clorurii de potasiu. Produsul comercial conţine uzual 50% K_2SO_4, sortimentele superioare calitativ putînd depăşi 52% concentraţie.

KCl este preferată ca îngrăşămînt chimic şi, de altfel, are şi cel mai ridicat procent de substanţă activă (60%), fiind, în acelaşi timp, şi cel mai ieftin îngrăşămînt pe bază de potasiu. Sînt situaţii cînd agricultura cere K_2SO_4, în ciuda preţului său mai ridicat, şi anume în cazul terenurilor aride şi al unor culturi care nu se pot dezvolta în prezenţa KCl, şi anume tutunul, tomatele, cartofii, morcovii, viţa de vie şi unele fructe.

Utilizarea K_2SO_4 aduce în circuitul agricol componentul sulf, ajuns deficitar în sol, în cazul folosirii îngrăşămintelor chimice concentrate de tipul azotatului de amoniu şi triplu-superfosfatului. Lipsa sulfului face ca plantele să fie mai puţin rezistente la acţiunea bolilor, dăunătorilor şi la fluctuaţiile climaterice.

Una dintre sursele de sulf, pentru sol, o reprezintă atmosfera, din care SO_2 provenit din arderea combustibililor fosili ajunge în sol, odată cu precipitaţiile atmosferice. Controlul emisiilor de SO_2 în gazele de ardere din zonele industriale a redus potenţialul de sulf pentru sol. De pildă, în Anglia faţă de anul 1970, cantitatea de sulf provenită din SO_2 atmosferic s-a redus în sol cu 1/3. În acest caz, K_2SO_4 este considerat cel mai nimerit îngrăşămînt pentru aportul de sulf, concomitent cu potasiu.

În anii 1979/1980, consumul mondial de K_2SO_4 a atins un vîrf de 1,20 mil. t K_2O, menţinîndu-se apoi, pînă în anul 1984, la 1,17 mil. t. Din această cantitate, Europa de Vest a consumat 475 300 t K_2O în 1983/1984, corespunzînd la 40% din totalul mondial. Principalii consumatori sînt Franţa, Italia, R. F. Germania, unde K_2SO_4 este apreciat ca îngrăşămînt în viticultură. Unele cereri de K_2SO_4 în Europa de Vest vizează acest produs spre a fi folosit ca intermediar în obţinerea îngrăşămintelor complexe.

America de Nord şi Asia se înscriu, la rîndul lor, printre consumatorii de K_2SO_4 dirijat către plantaţiile de tutun. În Asia, consumul de K_2SO_4 a crescut de la 181 700 t K_2O în 1977/1978 la 263 300 t K_2O în 1983/1984. Japonia contribuie cu aproape 50% din cererea locală, importînd mai mult de 100 000 t K_2O în 1983.

Aproximatv 12 ţări au producţie de K_2SO_4. Dintre acestea, Belgia şi R. F. Germania au produs 720 800 t, în 1983, din totalul mondial de 1,30 mil. t K_2O. În afara Europei şi Americii de Nord, următorul mare producător este Japonia, dar în timpul recesiunii economice din anii '80, producţia anuală a scăzut de la 40 000 la 25 000 t K_2O.

În S.U.A., producţia maximă a fost de 212 000 t K_2O în anul 1980, scăzînd lent către 124 000 t în 1984.

Capacitatea de producţie, la nivel mondial, pentru K_2SO_4 este de 1,60 mil. t K_2O, suficientă pentru asigurarea cererilor actuale la un indice de utilizare a capacităţii de producţie de 77%.

Prognozele efectuate pentru perioada viitoare preconizează un consum mondial de 1,55 mil. t K_2O la nivelul anilor 1988/1989, creşterea urmînd să se facă într-un ritm mediu anual mai mare decît în cazul altui sortiment, al KCl, care va cunoaşte o creştere a consumului de la 28,9 mil. t K_2O, în 1984, la 32 mil. t K_2O, în 1990. Şi după anul 1990, ritmul de creştere a consumului de K_2SO_4 se va menţine la o valoare medie de 3%, tinzînd către o valoare maximă de 1,8 mil. t/an.

Comparativ cu KCl, K_2SO_4 va rămîne produsul specializat pe piaţa îngrăşămintelor potasice, chiar şi după anul 1995, cînd ponderea lui, în totalul îngrăşămintelor potasice, va reprezenta 5—6%, creşterea fiind susţinută de necesitatea intensificării producţiei agricole în unele ţări, şi anume: Brazilia, Algeria, Maroc, Africa de Sud, unde condiţiile de sol favorizează utilizarea îngrăşămintelor cu K_2SO_4.

Consumul de K_2SO_4 în ţările Africii se estimează să crească de la 116 600 t K_2O, în 1983/1984, la 164 700 t K_2O la nivelul anului 1988/1989 şi de 217 700 t K_2O, în 1995/1996, reprezentînd o creştere de 87%. În Africa de Nord, programul de irigaţii şi structura culturilor (măslini, citrice, cereale) vor asigura ca K_2SO_4 să rămînă îngrăşămîntul potasic favorit, reprezentînd circa 70% din totalul îngrăşămintelor potasice din Nordul Africii.

Asia se consideră că va fi principala zonă care stimulează creşterea consumului de K_2SO_4 pentru nevoile agriculturii. Deficitul în sulf a atins proporţii serioase în zonă (India, Indonezia, Thailanda), ceea ce, cuplat cu condiţiile agroclimatice, va reclama utilizarea K_2SO_4 ca cel mai nimerit îngrăşămînt potasic.

Consumul în ţările din Orientul Mijlociu se apreciază că va creşte de la 263 300 t K_2O, în 1983/1984, la 426 000 t K_2O, în 1985/1986. La această creştere, R. P. Chineză va contribui esenţial, consumul ei ridicîndu-se de la 40 000 t K_2O, în 1983/1984, la mai mult de 140 000 t K_2O, în 1995/1996.

În țările dezvoltate industrial, din Nordul Americii și din Europa de Vest, cererea pentru K_2SO_4 se prevede a rămîne constantă. În S.U.A., K_2SO_4 devenit disponibil, ca urmare a reducerii culturilor de tutun, va fi redirijat spre culturile de viță de vie, fructe și legume. În Sudul Europei, prognozele indică o creștere a consumului de K_2SO_4, îndeosebi în Grecia, Turcia și Italia.

Cantitatea de K_2SO_4 destinată fabricării îngrășămintelor complexe, în țările din Europa de Vest, va crește, ajungînd la 661 000 t K_2O în perioada 1995/1996.

Capacitatea existentă pentru producerea K_2SO_4 va deveni insuficientă, în perspectiva anilor 1995/1996, pentru asigurarea consumului. Sînt în curs de derulare multiple programe de extindere a fabricației de K_2SO_4, programe care vor duce, în final la o capacitate de 1,94 mil. t K_2O, în 1988/1990, și de 2,36 mil. t K_2O, în 1995/1996.

Dintre programele de mărire a producției de K_2SO_4 merită a fi evidențiat procedeul firmei Superfos A/S din Danemarca, care, bazat pe procesul de schimb de ioni/anioni, valorifică fosfogipsul la K_2SO_4 într-o instalație de 120 000 t/an. Acest program este aprobat și încurajat de guvernul danez; firma Superfos produce curent 130 000 t K_2SO_4 din fosfogips.

Comerțul mondial cu K_2SO_4 totalizează 836 700 t K_2O (în anul 1984), reprezentînd 64% din producția mondială; din acest export, Belgia și R. F. Germania contribuie cu 70%, R. D. Germană și S.U.A. acoperind împreună 12%.

Phosphorus & Potassium nr. 141 ian/febr. 1986.

G.M.

• cooperare-dezvoltare

Instalația de îngrășăminte complexe, cu capacitatea de 330 000 t/an NPK, a societății Taros Fertilizer Ltd, de la Adana, a intrat în funcțiune la începutul acestui an. Ea a fost construită de Societatea Tecnicas Reunidas SA și dublează capacitatea de producere a îngrășămintelor NPK din această parte; de asemenea, ca o alternativă, poate produce 200 000 t/an DAP.

Nitrogen nr. 159, ian.-febr. 1986, p. 11.

L. B.

În S.U.A., la Cheyenne, au intrat în funcțiune instalația de acid azotic, cu o capacitate de 150 000 t/an, și instalația de azotat de amoniu, cu o capacitate de 45 000 t/an N, ale societății Wycon Chemical. Ambele instalații au fost construite de societatea J. F. Pritchard and Co., urmînd ca instalația de azotat de amoniu să utilizeze procedeul Kaltenbach, pentru a produce material de calitate mai scăzută pentru fabricarea explozivilor.

Nitrogen nr. 159, ian.-febr. 1986, p. 12. L. B.

Societatea Abu Qir Fertilizer and Chemical Industries Co. va construi o instalație de amoniac, cu o capacitate de 1 000 t/zi, una de acid azotic, cu o capacitate de 1 800 t/zi, și una de azotat de amoniu granulat, cu o capacitate de 2 300 t/zi, la Abu Qir, în apropiere de Alexandria. Instalațiile vor intra în funcțiune peste aproximativ 4 ani.

Nitrogen nr. 159, ian.-febr. 1986, p. 12. L. B.

În Irak, în apropiere de Mosul se va construi al cincilea complex de îngrășăminte. Acesta va include două instalații de amoniac, cu o capacitate de 1 000 t/zi, și două de uree, cu o capacitate de 1 750 t/zi. La Baiji, societățile M. W. Kellogg, Hitachi Zosen și Nissho-Jwai construiește al patrulea complex de îngrășăminte care va avea jumătate din capacitatea celui de la Mosul și va intra în funcțiune în anul 1988.

Nitrogen nr. 159, ian.-febr. 1986, p. 12. L. B.

Societatea Tehnipetrol din Italia a construit în Olanda trei instalații pentru recuperarea sulfului, cu o capacitate de 66 000 t/an, ale societății Esso Nederland NV. Această societate mai exploatează o instalație de recuperare a sulfului, cu o capacitate de 35 000 t/an, la Rotterdam. Sulful va fi comercializat pe piața internă și externă.

Sulphur nr. 183, mart.-april. 1986, p. 12. L. B.

În S.U.A., La Long Beach, California, a intrat în producție o nouă instalație pentru perlarea sulfului, construită de societatea Sulexport. Noua instalație include patru unități de perlare, cu capacitatea de 1 000 t/zi, care sînt modificate astfel încît să aducă conținutul de umiditate al perlelor sub 3%. De asemenea, sînt prevăzute silozuri pentru depozitarea a aproximativ 30 000 t/produse.

Sulphur nr. 183, mart.-april. 1986, p. 12 L. B.

În acest an, Societatea Pequivern din Venezuela va începe un proiect de extindere și modernizare, care va include construirea unei instalații pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 164 000 t/an, una pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 396 000 t/an, o instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 100 000 t/an, și una pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 296 000 t/an. Acest proiect va fi terminat în decurs de cinci ani.

Sulphur nr. 183, mart.-april. 1986, p. 12 L. B.

În Mexic, se va construi o nouă instalație pentru producerea acidului sulfuric, care va fi amplasată la mina de cupru de la Caridad. Aici a fost construită o topitorie, care va intra în funcțiune în acest an. Instalația de acid sulfuric va avea o capacitate de producție de 858 000 t/an (deși societatea prevede că producția va fi de aproximativ 528 000 t/an) și va intra în funcțiune în anul 1988.

Sulphur nr. 183, mart.-april. 1986, p. 12 L. B.

Societatea Munak Chemicals Ltd. din India va extinde capacitatea instalațiilor de producere a acidului sulfuric și a superfosfatului simplu de la Bhatinda, astfel încît va dubla capacitatea lor, ajungînd la 66 000 t/an acid sulfuric și la 132 000 t/an SSP. Extinderile vor costa aproximativ 29,5 mil. rupii.

Sulphur nr. 183 mart.-april. 1986, p. 13 L. B.

Societățile CSBP Farmers și Norsk Hydro vor construi în Australia o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 1 500 t/zi, și una pentru producerea ureei, cu o capacitate de 1 000 t/zi. Costul acestor instalații a fost estimat la 315 mil. dolari.

Fertilizers. International, nr. 223, mart. 1986, p. 7 L. B.

În Irak se vor construi două noi instalații pentru producerea amoniacului, cu capacitate de 272 000 t/an fiecare și două instalații pentru producerea ureei, cu o capacitate de 266 000 t/an N fiecare. Instalațiile vor fi amplasate în nordul capitalei Bagdad și vor intra în funcțiune în anul 1989.

Fertilizers International, nr. 223, mart. 1986, p. 7 L. B.

Societatea Kemira Oy din Finlanda va construi o nouă instalație pentru producerea amoniacului în Marea Britanie, la Hull. Noua instalație va avea o capacitate de 200 000 t/an și va costa mai puțin de 60 mil. lire, datorită amplasamentului ei favorabil.

Fertilizer International, nr. 222, mart. 1986, p. 5 L. B.

tehnico-ştiinţifice

Creşterea eficienţei prin modernizarea proceselor chimice

Apariţia dificultăţilor, în ultimii 20 de ani, în procurarea materiilor prime a indus în industria chimică şi petrochimică multiple modificări, dintre care creşterea capacităţii de producţie a unei instalaţii fără investiţii suplimentare şi utilizarea unor materii prime mai ieftine s-au impus drept criterii principale în acţiunea de modernizare a instalaţiilor şi procedeelor de fabricaţie.

Astfel la instalaţiile de hidrogen puse în funcţiune cu mai mult de 5 ani în urmă, materia primă este constituită din hidrocarburi gazoase sau lichide (ca gaze naturale, gaze de rafinărie, L.P G., nafta), iar procesul tehnologic se bazează pe scheme convenţionale, ca: preîncălzirea şi evaporarea materiei prime, desulfurarea, reformarea cu abur, conversia la temperatură înaltă (H.T.) şi joasă (L.T.), recuperarea CO_2, metanare. Prin acest procedeu, se produce hidrogen cu o concentraţie de 95—98% şi cu o eficienţă termică totală de 75%. Obţinerea unui hidrogen ieftin este deosebit de importantă pentru produsele unde acesta este folosit (procese de hidrocracare şi hidrofinare în industria combustibililor), deoarece hidrogenul prezintă o pondere mare în costul de fabricaţie al produselor. Se realizează reducerea costului hidrogenului prin creşterea eficienţei procesului tehnologic. În acest sens, o principală măsură de reducere a consumului de energie în faza reformării este utilizarea catalizatorilor de conversie la temperatură medie (sub 860°C). Se adaugă şi alte măsuri, ca:

— utilizarea materialelor înalt aliate la confecţia tubulaturii reformerului, conferindu-i acestuia fiabilitate maximă;

— adoptarea unor umpluturi cu cădere de presiune redusă în scruberul de separare a CO_2;

— introducerea aditivilor în lichidul de spălare;

— raţionalizarea consumului energetic în toate fazele procesului de fabricaţie (reproiectarea energetică a instalaţiei şi utilajelor);

— stabilirea presiunii de adsorbţie în faza P.S.A. în corelaţie cu presiunea din sistemul reformerului.

Sistemul tip P.S.A. înlocuieşte, în procedeul convenţional următoarele faze: conversia L.T., metanarea şi scruberul pentru CO_2, rezultatul regăsindu-se în obţinerea următoarelor performanţe ale procedeului:

— o puritate mai înaltă a hidrogenului (99,9%);

— reducerea fazelor procesului (4 în loc de 6) cu scăderea corespunzătoare a personalului de operare şi întreţinere;

— condiţiile de reacţie mai moderate din reformer (820—840°C) necesită consum mai redus de energie termică decît în instalaţiile convenţionale. Se adaugă la acesta şi un flux termic mai redus pe unitatea de suprafaţă de transfer termic;

— raportul mai redus abur/atomi de C, deoarece puritatea H_2 este independentă de adaosul de metan, reducîndu-se astfel consumul energetic sub formă de abur.

Recuperarea resurselor energetice reziduale. Principalele măsuri ce duc la creşterea eficienţei, pe seama reducerii consumurilor energetice sînt:

— recuperarea mai adîncă a energiei termice din efluenţii vehiculaţi în proces, evitarea coroziunii instalaţiei prin menţinerea corectă a temperaturii fluidelor în zona susceptibilă corodării;

— livrarea, în exteriorul instalaţiei a unor cantităţi mai mari de abur, prin reducerea raportului abur/carbon în reformer;

— substituirea hidrocarburilor scumpe, folosite drept combustibil, cu subproduse combustibile.

Aceste măsuri permit creşterea eficienţei economice, la nivelul întregii instalaţii cu peste 10%.

Creşterea capacităţii de producţie. Concomitent cu creşterea purităţii H_2 (la 99,9% vol) creşte şi capacitatea de fabricaţie faţă de situaţia anterioară cînd hidrogenul avea puritatea de 98%. Se reproiectează întreaga instalaţie pentru eliminarea locurilor înguste şi optimizarea parametrilor de operare. În cadrul acestei acţiuni, introducerea noilor catalizatori de reformare (cu suprafaţă specifică mare şi cădere mică de presiune) are un rol important.

Creşterea flexibilităţii instalaţiilor convenţionale poate fi relativ uşor realizată prin instalarea unor echipamente auxiliare, cu scopul de a utiliza ca materii prime hidrocarburi mai ieftine sau mai uşor disponibile. În acest caz, faza tip P.S.A. nu este afectată, ea asigurînd, în condiţii diferite de flexibilitate, o concentraţie a H_2 de 99,9%.

La procedeul tip B.A.S.F./Lurgi, reactorul funcţionează cu gaz îmbogăţit, iar catalizatorul convenţional poate fi adaptat, în aceste condiţii, să funcţioneze cu hidrocarburi gazoase ca gazele reziduale din rafinăriile de petrol sau lichide (L.P.G. şi şi nafta).

Hydrocarbon Processing **65**, nr. 1; 1986; p. 63.

G. M.

Eficienţă prin modernizare

Instalaţiile de metanol

Cele mai multe din instalaţiile actuale de obţinere a metanolului includ faza de reformare a unei hidrocarburi (de obicei, gaz natural), faza de sinteză a metanolului, distilarea metanolului. Amonte de sinteză au loc preîncălzirea materiei prime, desulfurarea şi compresia gazului natural.

În funcţie de proces sînt necesare 33—38 GJ combustibil şi materie primă pentru obţinerea a 1 000 kg metanol (în cazul în care în instalaţie nu se aduce CO_2 din exteriorul acesteia). Reducerea consumului energetic implică raţionalizări şi modernizări în următoarele faze ale procesului:

— În faza de sinteză. Instalaţiile moderne de metanol care se bazează pe procedeul Lurgi, de joasă presiune, folosesc gazul natural drept materie primă şi necesită 32 GJ/1 000 kg metanol pur drept consum energetic global. Această performanţă se datorează utilizării unui reactor tubular în faza de sinteză. La 1 t de metanol, acest tip de reactor produce 1,4 t abur la 40 bari dirijat către faza de distilare a metanolului.

Menţinerea constantă a temperaturii în zona catalizatorului în reactorul Lurgi de sinteză a alcoolului metilic asigură o viaţă a catalizatorului de 3—4 ani, permiţînd, în acelaşi timp, desfăşurarea sintezei la o presiune mai joasă, caracteristică regăsită în economiile de energie la compresorul de gaz reciclat.

— Obţinerea gazului de sinteză. În această fază, eficienţa poate fi îmbunătăţită prin cuplarea reformerului cu abur existent în instalaţiile convenţionale, cu un reactor autoterm tip Lurgi, care funcţionează ca un reformer secundar. Într-o asemenea schemă tehnologică, numai 50% din materia primă este reformată în reformerul cu abur. Amestecul de reacţie, trimis în reformerul autoterm, este tratat catalitic cu oxigen, obţinîndu-se un gaz de sinteză la un raport stoichiometric favorabil sintezei metanolului, de aproximativ 2,05.

Această schemă tehnologică permite reducerea cererii totale de energie la aproximativ 29,5 GJ/1 000 kg metanol, concomitent cu creşterea producţiei cu mai mult de 20%. Evident că sînt necesare şi unele îmbunătăţiri ale instalaţiei, pentru evitarea locurilor înguste de fabricaţie ca şi pentru optimizarea balanţei energetice.

Creşterea capacităţii de producţie prin adaos de CO_2. Fazele de obţinere a gazului de sinteză pot să-şi mărească capacitatea de producţie prin introducerea suplimentară de CO_2 în gazul de sinteză. Astfel, se poate obţine o creştere a randamentului total cu 20%, caz în care balanţa energetică a instalaţiei trebuie revăzută.

Creşterea flexibilităţii. Flexibilitatea instalaţiei, la tipuri diferite de materie primă, poate fi îmbunătăţită sensibil prin cuplarea unei faze cu gaz îmbogăţit, adeseori combinată cu o fază de hidrogenare, caz în care pot fi utilizate hidrocarburi cu conţinut de fracţiuni nesaturate.

Metanol destinat a fi folosit drept combustibil auto. Uneori, o creştere a eficienţei instalaţiilor de metanol se obţine prin convertirea acestora la obţinerea metanolului spre a fi folosit drept combustibil auto. Firma Lurgi din R. F. Germania a dezvoltat procedeul denumit „Octamix", în care metanolul—produs finit—conţine şi o anumită cantitate de alcooli superiori impuşi de compatibilitatea cu benzinele auto.

Utilizînd un reactor tubular tip Lurgi, se poate obţine un amestec de alcooli produşi la presiuni de 50—100 bari şi temperatură cuprinsă între 270—310°C cu conţinut de numai 0,3% apă şi pînă la 45% alcooli superiori, conform compoziţiei din tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIE TIPICĂ PENTRU METANOLUL DESTINAT COMBUSTIBILILOR AUTO, OBŢINUT PRIN PROCEDEUL OCTATMIX-LURGI

Componentul	% gr.
Metanol	53,5
Etanol	3,9
Propanol	3,1
Butanol	6,2
Pentanol	3,8
Hexanol	14,4
Alţi derivaţi oxigenaţi	10,1
Hidrocarburi peste C_5	4,3
Apă	0,3

În intervalul acestor condiţii de reacţie, poate fi obţinut şi metanolul convenţional (chemical grade).

Metanolul obţinut prin procedeul Octamix poate fi adăugat direct la benzină, după ce s-au separat, prin distilare, fracţiunile cu temperatură de fierbere scăzută.

Recuperarea CO_2 şi reciclarea acestuia contribuie la corectarea raportului H_2/CO şi îndepărtarea apei din produsul brut.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 1, 1986, p. 64.
G. M.

Modernizarea instalaţiilor de amoniac

Procedeul de obţinere a $CO+H_2$ pentru sinteza amoniacului din gaze naturale sau nafta (ca materii prime) cuprinde, în general, următoarele faze tehnologice:

— descompunerea catalitică a hidrocarburilor în prezenţa aburului într-un reformer cu ardere directă externă (reformare primară, endotermică);

— oxidarea parţială a efluentului din reformerul primar, cu aer, pentru a introduce în sistem azotul necesar stoichiometriei sintezei amoniacului;

— conversia gazului de sinteză, în condiţii catalitice autotermice, într-un reactor cu pat fix (reformarea secundară, exotermică);

— separarea CO_2 format în reacţie, prin procese chimice sau fizice; recuperarea lui reduce costurile de fabricaţie, CO_2 fiind folosit ca materie primă la obţinerea ureei;

— purificarea finală a reactanţilor din faza de sinteză, pentru îndepărtarea componenţilor ce pot otrăvi catalizatorii în faza de sinteză a NH_3. În mod obişnuit, aceşti componenţi sînt convertiţi la metan în faza de metanizare (proces exotermic).

La sinteza amoniacului se pot face următoarele îmbunătăţiri:

— raportul de conversie poate fi semnificativ mărit, prin înlocuirea sistemului interior de răcire a convertorului cu un sistem tip Ammonia Casale, ce conţine un schimbător de căldură intermediar. Se creează astfel posibilitatea creşterii debitului de efluent de reacţie şi se reduce consumul de energie. Sistemul de răcire interior poate fi adaptat la toate convertoarele existente;

— prin recuperarea H_2 din gazele de purje (care uzual sînt folosite drept combustibil), prin intermediul procedeului K.C.A. se reduce necesarul de H_2+CO, productivitatea instalaţiei crescînd cu 6%;

— balanţa energetică a întregului proces poate fi ameliorată printr-o mai bună utilizare a căldurii de reacţie şi transformarea acesteia în abur de înaltă presiune;

— dacă există un surplus de abur sau alt tip de resursă energetică reziduală, este indicat ca valorificarea acesteia sau a acestora să se facă într-o instalaţie tip frigorific, în locul unei pompe termice prin compresie.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 1, 1986, p. 65
G. M.

Modernizarea instalaţiilor de uree

Noua tehnologie preconizată a se aplica la instalaţiile de uree prezintă următoarele avantaje: consum redus de energie, investiţii de valoare redusă şi fiabilitatea instalaţiilor ridicată.

Procesul pe care se bazează noua tehnologie a fost dezvoltat de Ammonia Casale special pentru modernizarea instalaţiilor tip Stripping. Nu se cer modificări ale instalaţiilor existente, ci numai adiţionarea fazei Ammonia Casale care conduce la creşterea apreciabilă a capacităţii de producţie şi optimizarea balanţei aburului. Această fază nouă, denumită „Split reaction-recycle" (S.R.R.) constă în:

Efluentul de la convertorul de uree ce conţine carbamat nereacţionat încă, este pompat în zona de reacţie a unui nou reactor care funcţionează la o presiune de 30—50 bari. Efluentul de reacţie conţine amoniac în exces (NH_3/CO_2 molar de 4—5); în reactorul suplimentar are loc o creştere sensibilă a randamentului în uree, ce poate ajunge la 72—75%. Excesul necesar de amoniac este asigurat prin reciclarea NH_3 nereacţionat, din efluentul final şi trimis parţial, către convertorul fazei S.R.R.

La cuplarea fazei S.R.R. în instalaţiile existente s-a ţinut seama de:

— prefabricarea instalaţiei ca să uşureze montarea la instalaţia existentă, fără modificarea acesteia;

— oprirea instalaţiei de bază durează foarte puţin la cuplarea fazei S.R.R.;

— amortizarea rapidă a investiţiei (2—3 ani) pe seama creşterii capacităţii de producţie şi reducerii consumului de abur în sistemul de 26 bari.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 1, 1986, p. 66.
G. M.

Gaz de sinteză mai ieftin

În cinetica formării gazului de sinteză prin reformarea gazului metan cu abur:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + H_2$$

intervin şi reacţiile:

$$2CO \longrightarrow C + CO$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

care, evident, reduc randamentul transformării gazului metan în gaz de sinteză. Reducerea pierderilor din proces (sub formă de cărbune) a fost rezolvată de firma Topsoe prin procedeul SPARG, care implică adaos de sulf în efluentul de reacţie, cunoscut fiind faptul că prezenţa sulfului inhibă formarea cocsului pe pereţii tubulari ai reactorului. Mai mult chiar, sulful inhibă carbonatarea materialului de construcţie a reformerului.

În procedeul SPARG, se utilizează catalizatori de înaltă activitate (tip R-67), deoarece aceştia pot funcţiona în prezenţa unei cantităţi mai mari de sulf din gazul de alimentare faţă de catalizatorii convenţionali.

Experimentarea procedeului Topsoe s-a făcut într-o instalaţie pilot situată la Bayport-Texas, care a dovedit posibilitatea obţinerii unui raport scăzut H_2/CO situat între 1,8 şi 1,9. În timpul încercărilor, s-a ajuns chiar la un raport de 1,6. Condiţiile de reacţie au fost următoarele:

— catalizator	Topsoe R 67
— materie primă	gaze naturale cu 3% C_{2+}
— raport H_2O/gaz natural	0,93—0,97 moli/atomi C
— raport CO_2/gaz natural	0,64—0,67 moli/atomi C
— temperatura la intrare	540—570°C
— temperatura la ieşire	870—890C
— presiunea la ieşire	6,2 at.

Tabelul 1

ECONOMII LA APLICAREA PROCEDEULUI SPARG LA OBȚINEREA GAZULUI DE SINTEZĂ, CAPACITATEA INSTALAȚIEI: 20 000Nm³/h

Parametrul	SPARG	Convențional	SPARG	Convențional
Raport H_2/CO în produs	1,8	1,8	1,0	1,0
H_2O în materia primă	0,9	2,2	0,9	2,2
CO_2/C în materia primă	0,6	1,1	1,6	2,7
Gaz natural, Btu/scf:				
— materie primă	247	230	231	228
— combustibil	122	152	153	179
— total	369	382	384	407
Abur, Lb/1 000 scf:				
— pentru proces	11,7	26,7	9,8	26,5
— livrat în exterior	37,6	10,7	26,6	17,8
Electricitate, H.P./1 000 scf	0,5	1,4	1,3	3,1
TOTAL ENERGIE, Btu/scf	330	383	365	459
Investiții, mil. dolari 1985	8,0	9,5	9,5	11,5
Cheltuieli anuale:				
— interese + amortizare	2,4	2,9	2,9	3,5
— materie primă + combustibil	9,8	11,4	10,8	13,6
ECONOMII ANUALE, mil. dolari	2,1	—	3,4	—

Compoziția tipică a gazelor de reacție în procedeul SPARG pentru un gaz de alimentare cu O/C=1,35 și H/C=3,75 au fost:

— N_2 —0,14 % vol
— H_2 —54,35% vol
— H_2O —9,35 % vol
— CO —28,20% vol
— CO_2 —5,32 % vol
— CH_4 —2,06 % vol
— H_2/CO—1,89 % vol

Probele de laborator au demonstrat că este posibil să se opereze, de exemplu, la raport $H_2O/CH_4 = 2$ și $CO_2/CH_4 = 7$ rezultînd gaze de reacție cu un raport $H_2/CO = 0,5$.

În tabelul 1 se compară valoarea investițiilor și costurile de producție pentru două instalații de oxosinteză cu raportul H_2/CO situat la 1,8 și 1,0. În fiecare caz, procedeul SPARG este comparat cu cel convențional de reformare cu abur. Capacitatea instalației corespunde la 20 000 Nmc/h.

În procedeul SPARG, costurile anuale de producție se reduc cu circa 15—20%, comparativ cu procedeul convențional. De reținut că procedeul SPARG poate fi aplicat la instalațiile actuale pentru reducerea raportului H_2/CO. Printre avantaje, se enumeră și acela al înlocuirii parțiale, a gazului natural și aburului cu CO_2, mai ieftin, menținînd sau crescînd producția de CO și reducîndu-se în același timp, cantitatea de H_2 în exces.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 1, ian. 1986, p. 75—76

G. M.

Separarea aerului

Primele procedee de separare a aerului au fost puse la punct pentru a satisface necesarul de oxigen, iar azotul se obținea ca produs secundar. În prezent, azotul este un produs cerut pe piață și este mult întrebuințat în industria chimică, electronică, petrolieră, alimentară etc. Există patru procedee industriale pentru separarea aerului: lichefierea aerului și apoi distilarea, combustia controlată a combustibilului în aer, adsorbția la presiune oscilantă și separarea cu ajutorul sistemelor de membrane permeabile. Lichefierea aerului se realizează prin două procedee: procedeul Joule-Thomson și procedeul Claude. Procedeul Joule-Thomson nu este eficient din punct de vedere termodinamic și economic, așa că în ultimul timp se utilizează procedeul Claude sau o modificare a lui, în toate instalațiile de lichefiere mari. Aerul lichefiat este separat prin distilare. Se utilizează distilarea fracționată, iar pentru condensarea vaporilor pentru reflux la o presiune înaltă se utilizează oxigenul. Distilarea se realizează în instalații cu coloană dublă. Combustia controlată a aerului implică arderea unui combustibil în aer și separarea produselor de combustie pentru a se obține azot purificat. Un sistem tipic implică trecerea aerului printr-un filtru cu o pompă și apoi combustia completă la un raport specific aer/gaz într-un sistem de combustie specific de cameră/arzător. Azotul este separat de celelalte produse de combustie prin răcire și absorbția acestora pe o sită moleculară. Pentru a se obține azot mai pur se poate utiliza pentru ardere, în loc de hidrocarburi, amoniac, dar din cauza prețului ridicat al combustibilului acest procedeu nu este deocamdată economic.

Absorbția la presiune oscilantă constă în absorbția și desorbția la diferite presiuni a unui compus gazos special sau a unui amestec pe o sită moleculară. Sitele moleculare pot fi zeoliți sau un material pe bază de cărbune. Puritatea azotului produs depinde de viteza de curgere a gazului de-a lungul sitei, de presiunea utilizată și de necesarul specific de energie al procedeului.

Procedeul de separare cu ajutorul unui sistem de membrane permeabile a fost pus la punct cel mai recent. Se bazează pe faptul că diferite molecule de gaz trec printr-o membrană cu viteze diferite. La separarea aerului oxigenul trece prin membrană în timp ce azotul nu trece. Numărul de separatoare necesare depinde de capacitatea instalației.

Societatea Dow Chemical Co. din S.U.A. a pus la punct recent un sistem de membrane din 10 module de fibre sintetice goale la mijloc, care pot produce azot pur 99% și un oxigen îmbogățit, care conține 40% oxigen.

S-au făcut multe cercetări în acest domeniu găsindu-se noi variante tehnologice. Astfel, societatea Air Products and Chemicals Inc. din S.U.A. a utilizat pentru separarea aerului un amestec de săruri topite de azotați și azotiți cu care se obține un flux de gaz bogat în azot. Aceste procedee se utilizau înainte pentru obținerea oxigenului. Totuși, consumul de substanțe chimice utilizate trebuie luat în considerare la calculul economic al acestor sisteme.

Nitrogen nr. 159, ian.-feb. 1986, p. 23

L. B.

Noi agenţi activi de suprafaţă: 2-acilamido-2-deoxi-D-glucitoli

Sinteza 2-acilamido (octanamido, lauramido)-2-deoxi-D-glucitolilor s-a obţinut prin reacţia 2-acilamido-2-deoxi-D-glucozelor cu borohidrură de sodiu în dimetilformamidă şi apă.

Structura compuşilor a fost demonstrată prin oxidare cu periodat. Cu ajutorul unui studiu polarografic al 2-dioxi-2-octanamido-D-glucozei şi al 2-dioxi-2-octanamido-D-glucitolului s-a demonstrat că a avut loc hidrogenarea grupei aldehidice a acilamidozaharului la grupa hidroxil.

Grasas y Aceites, **36**, nr. 5—6, sept.-dec. 1985, p. 328 L. B.

Determinarea coloranţilor azoici în uleiuri comestibile

Determinarea coloranţilor azoici în uleiuri comestibile se realizează pentru a identifica cantităţile dăunătoare sănătăţii omului. Coloranţii de tipul aminoazoic au fost întîi extraşi cu acid clorhidric 4N. S-a recurs apoi la analiză cu ajutorul cromatografiei în fază lichidă de înaltă performanţă. S-au putut astfel detecta pînă la 0,1 p.p.m. coloranţi aminoazoici în uleiuri.

Grasas y Aceites, **36**, nr. 5—6, sept.—dec. 1985, p. 349 L. B.

Fabricarea acidului sulfuric prin oxidarea în fază discontinuă a bioxidului de sulf

Institutul de catalizatori din Novosibirsk-U.R.S.S. a pus la punct un procedeu discontinuu de oxidare a bioxidului de sulf. În acest procedeu se pot utiliza gaze cu un conţinut scăzut de bioxid de sulf şi se exclude utilizarea schimbătoarelor de căldură. De asemenea, acest procedeu permite să se utilizeze un proces automat la preţ scăzut pentru producerea acidului sulfuric din gazele reziduale din industria metalelor neferoase, sau din sulf, pirite, fosfoghips, hidrogen sulfurat sau alte materii prime. Se pot utiliza atît procedeul cu dublu contact, în care randamentul total de conversie este de 99,7%, cît şi procedeul cu un singur contact, unde randamentul de conversie este de 98%. În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile tehnice şi economice ale secţiilor de contact din instalaţiile de fabricare a acidului sulfuric prin procedeul tradiţional în fază continuă şi prin procedeul nou în faza discontinuă.

După cum se poate vedea din tabel, utilizarea oxidării în fază discontinuă pentru prelucrarea gazelor cu un conţinut de sulf între 9% şi 11% permite o reducere a greutăţii necesarului de metal de aproximativ 40%. Aceasta duce la reducerea preţului de cost a secţiei de contact cu 35—45%. De asemenea prin utilizarea noului procedeu este posibil să se reducă căderea de presiune la aproximativ jumătate, să crească producerea aburului cu aproximativ 0,1 Gcal/t de acid şi să se reducă numărul de persoane necesar la exploatare.

Cînd gazele de alimentare sînt obţinute prin arderea sulfului, amestecul care este introdus la prima treaptă de contact are o temperatură ridicată. În acest caz este potrivit să se utilizeze procedeul cu fază discontinuă numai pentru treapta a doua de contact şi atunci greutatea metalului necesar şi preţul de cost al secţiei de contact sînt reduse cu aproximativ 10%, scade de asemenea căderea de presiune şi producerea aburului creşte cu 0,04 t/t de acid/zi.

Tabelul 1

	Sistem de absorbţie cu dublu contact (pirite)		Sistem de absorbţie cu dublu contact (sulf)		Sistem cu un singur contact (gaze metalurgice)		Gaze metalurgice	
	tradiţional	discontinuu	tradiţional	discontinuu	tradiţional	discontinuu	procedeu tradiţional cu purificare chimică	procedeu în fază discontinuă la ambele sisteme
Producţia: 1000 t/an monohidrat	360	360	500	500	140	140	140	140
Viteza gazului: 1000 m³/h	115	115	138	138	100	100	100	100
Concentraţia de SO_2 intrat, %	9	9	10,5	10,5	4	4	4	4
Conversia, %	99,64	99,64	99,72	99,72	97,5	97,0	99,6	99,6
Suprafaţa de schimb de căldură, m²	23 200	910	9 260	2 500	9 800	—	9 800	—
Catalizator, t	152	200	220	225	143	130	143	230
Căderea de presiune, mm H_2O	1 955	180	2 030	1 730	1 450	550	2 060	1 640
Greutatea specifică a metalului, kg/t acid	6,45	3,46	2,9	2,4	8,3	2,2	18,0	13,1
Căldură adiţională utilizată Gcal./t acid	—	0,09	—	0,04	—	—	—	—

Sulphur nr. 183, mar.-apr. 1986, p. 23 L. B.

brevete

LICHID DE RĂCIRE
Brevet R.S.R. nr. 87561

Invenţia se referă la un lichid de răcire destinat sistemelor de răcire cu circuit închis ale motoarelor de putere mare, precum şi sistemelor frigorifice de capacitate mare.

Lichidul de răcire, conform invenţiei, este constituit din 50—60% polipropilenglicol (în care 40—50% dipropilenglicol, 30—40% tripropilenglicol şi 4—10% propilenglicol), 40—50% agent de diluţie şi 0,1—3% stabilizator şi inhibitor de coroziune. Ca agent de diluţie se recomandă să se utilizeze apa distilată cu un conţinut de 500 p.p.m. Cl^- şi SO_4^{-2}, iar ca stabilizator, antioxidant şi inhibitor de coroziune se utilizează, cu rezultate foarte bune, boraxul şi sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului.

Dosar nr. 108916 Int. Cl.³: C10M3/16//
Data înregistrării: 29.10.1982 C10M3/22
Data publicării: 30.11.1985 Titular: Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea

BIOTEHNOLOGIE

Etanol din biomasă

Obţinerea etanolului din biomasă constituie, din ce în ce mai mult, o alternativă faţă de obţinerea sa din derivaţi petrochimici, scumpi şi mai greu accesibili, în perspectiva epuizării rezervelor mondiale de petrol. Obţinerea nu mai constituie de mult o problemă, căile principale fiind cunoscute atît în linii mari, la nivelul principiilor, cît şi la nivelul tehnologiilor. Dacă obţinerea alcoolului şi, în general, a alcoolilor din biomasă nu este încă larg aplicată, acest fapt îşi găseşte explicaţia numai în consideraţii de ordin economic (costul unui litru de alcool rămîne încă peste 0,5 $, aşa cum reiese din calculele prezentate la Simpozionul internaţional asupra producerii etanolului din biomasă, Winnipeg, Canada, oct. 1982). Fabricarea alcoolului din biomasă a presupus încă de la început trei posibilităţi: a) fabricarea alcoolului din zaharurile fermentescibile, numite şi direct fermentescibile, datorită faptului că fermentaţia alcoolică este aplicabilă direct sucurilor care conţin aceste zaharuri, fără a mai fi necesară vreo operaţie intermediară; b) fabricarea alcoolului din polizaharide relativ pure (adică neînsoţite de alte substanţe, care să facă necesare operaţii laborioase şi costisitoare de separare) şi uşor hidrolizabile (înţelegînd prin aceasta hidroliză în condiţii blînde şi cu randamente mari) şi c) fabricarea alcoolului din polizaharide greu hidrolizabile (necesitînd condiţii drastice de hidroliză şi nepermiţînd obţinerea unor randamente mari de hidroliză) şi, de obicei, asociate puternic altor componente, în general, greu de înlăturat. Din punct de vedere istoric, prima categorie de procese de producere a alcoolului din biomasă, deşi cea mai veche, a rămas şi cea mai limitată. Pînă în prezent, beneficiara acestui procedeu este industria alimentară.

Totuşi, pentru ţările cu un grad mediu şi inferior de dezvoltare, procedeul ar putea avea un anumit viitor. Producerea alcoolului din polizaharide relativ pure şi uşor hidrolizabile pare, în prezent, o cale destul de avantajoasă. Este vorba de obţinerea alcoolului din materiale amidonoase şi inulinice. Amidonul şi inulina, fiind polizaharide naturale de rezervă, se pot separa cu uşurinţă din organele în care se acumulează, hidroliza lor decurgînd cu multă uşurinţă. Fermentaţia, în aceste condiţii, conduce la randamente globale foarte ridicate, ceea ce face procedeele bazate pe exploatarea acestor materii deosebit de atractive.

Şi aceste procedee sînt utilizate de industria alimentară, state ca S.U.A. nepermiţîndu-şi să le treacă în categoria procedeelor de bază ale industriei chimice. În ultimul timp, aceste procedee au cîştigat mult în rapiditate şi eficienţă, prin înlocuirea hidrolizei acide a amidonului şi inulinei cu hidroliza enzimatică. Agentul activ este amilaza microbiană, una dintre cele mai eficiente fiind cea produsă de fungul *Aspergillus niger*. Producţia de amidon şi inulină, însă, nu ar putea acoperi necesarul de alcool al industriei chimice, astfel, încît nici acest tip de procedee nu ar putea duce la rezultate economice considerabile. În orice caz, rentabilitatea acestor procedee ar putea fi mult ridicată prin aplicarea unor măsuri de mare eficienţă de ameliorare a plantelor. Este vorba de aplicarea unor tehnici de inginerie genetică, prin care să se obţină soiuri cu producţii deosebit de ridicate de amidon şi inulină. Plantele cu un asemenea genom modificat ar permite, desigur, producţii de alcool foarte mari. Cum în momentul de faţă asemenea plante încă nu există, problema rămîne de viitor.

Cea de-a treia grupă de procedee, care pleacă de la o materie primă mult mai dificilă, celuloza, pare să fie soluţia viitorului, în pofida faptului că îi stau în faţă numeroase dificultăţi. Principalul avantaj al acestor procedee este acela de a porni de la celuloză, substanţa organică cea mai abundentă din natură, biosinteza ei fiind rezultatul cel mai important al fotosintezei. În plus, celuloza nu presupune condiţiile speciale de depozitare şi manipulare pe care le necesitau celelalte materii prime (sucurile direct fermentescibile şi materialele amidonoase şi inulinice). În realitate, nu există condiţii improprii de depozitare a materiilor celulozice, orice alterare a structurii celulozei este bine-venită, ea rezolvînd una din problemele grele ale procesului de fabricaţie: inerţia celulozei. Separarea celulozei de lignina care o însoţeşte de obicei, este o operaţie dificilă şi costisitoare. Din acest motiv, deşeurile celulozice rezultate din produsele celulozice provenite din separarea celulozei de lignină se impun valorificării ca o alternativă economică. Totuşi, în scopul obţinerii alcoolului din celuloză prin hidroliză, este preferabil ca etapa separării să fie evitată pe cît posibil. Cu mijloace chimice clasice, acest lucru nu se poate realiza. În acest scop, soluţia enzimatică este probabil singura viabilă din punct de vedere economic. Realizarea unor enzime de mare eficienţă prin procedeele ingineriei genetice constituie soluţia cea mai plauzibilă. Aceasta cu atît mai mult cu cît, în privinţa microorganismelor, rezultatele au fost deja obţinute în multe alte situaţii. Indiferent dacă se consideră sau nu problema separării celulozei de lignină, problema principală a obţinerii alcoolului etilic din celuloză rămîne nu fermentarea zaharurilor direct reducătoare (glucoză, celobioză), ci obţinerea lor prin hidroliza materiilor celulozice. Hidroliza chimică a celulozei ridică un număr de probleme deosebit de spinoase, cum ar fi: a) temperaturi de lucru ridicate (> + 100°C); b) mediu deosebit de corosiv (acizi minerali concentraţi); c) dificultăţi mari de separare a produşilor de reacţie; d) pierderi mari de zaharuri prin reacţii secundare; e) consumuri apreciabile de alcalii pentru neutralizarea acizilor întrebuinţaţi şi f) produşi secundari, uneori greu de înlăturat şi dezavantajoşi pentru proces (răşini hidroximetilfurfurolice). Toate aceste dezavantaje pot fi eliminate prin realizarea hidrolizei enzimatice a celulozei, care, comportă realizarea unei industrii enzimatice capabilă să producă, la preţuri convenabile, cantităţi foarte mari de preparate celulozice. Pornind de la observaţia că în natură există unele microorganisme, în special fungi din sol, capabile să se dezvolte folosind ca sursă de carbon celuloza, numeroşi cercetători au încercat izolarea acestora şi obţinerea din ei a unor tulpini cu capacităţi foarte mari de a produce enzimele implicate în degradarea celulozei. Cea mai remarcabilă realizare în acest domeniu o deţine S.U.A., posesoare a unei tulpini de *Trichoderma* de mare productivitate. Este vorba de *Trichoderma reesei QM* 9414, derivată *din Trichoderma viride QM 6a* obţinută în Massachusetts. Acest microorganism este caracterizat printr-o mare stabilitate geno- şi fenotipică, pînă în prezent necunoscîndu-se revertanţi derivaţi de la el în condiţii de cultură continuă sau discontinuă.

Găsirea unui microorganism nu rezolvă în totalitate problema hidrolizei enzimatice a celulozei. Pentru ca procesul să realizeze bioconversia integrală a celulozei la zaharuri fermentescibile, sînt necesare încă unele pretratamente, adică operaţii care să labilizeze legătura celulozei cu unele componente care o însoţesc (lignina), să elimine alte componente (ceruri, grăsimi, răşini, etc.) şi, în fine, să modifice însăşi structura fizică a celulozei, astfel încît ea să devină foarte accesibilă atacului enzimatic a cărui viteză să ajungă foarte mare. Aceste tratamente ridică substanţial preţul de cost al litrului de alcool de biosinteză şi pun în faţa materiei prime şi a agentului de bioconversie noi exigenţe. Dintre acestea, principalele ar fi a) obţinerea unui sistem celulazic omnivor, capabil să transforme rapid şi cu randamente foarte mari în glucoză, celuloze naturale (adică fără să mai fie necesară o etapă de separare a celulozei de substanţele însoţitoare) şi b) deşeurile celulozice ar fi desigur utile într-un procedeu industrial, aşa cum s-a procedat pînă în prezent, dar aceasta nu ar putea constitui baza materială suficientă a unui proces industrial. Între altele, ar exista şi avantajul neomogenităţii materiei prime, ceea ce ar conduce la sporirea nelimitată a cerinţelor faţă de agentul de bioconversie. Acestui lucru i se poate opune o singură alternativă, cu un factor corespunzător de echitate şi securitate economică, şi anume, folosirea unui material celulozic de biosinteză, care să aibă o calitate constantă şi să fie disponibil în cantităţi mari. În acest fel, a apărut necesitatea culturilor energetice de biomasă. Cea mai bună soluţie se dovedeşte a fi cea forestieră, adică folosirea unor plantaţii de arbori cu viteză mare de creştere şi conţinut scăzut de lignină. Acestor cerinţe le corespund, în general, esenţele moi. Aşa cum au dovedit-o experienţele din Noua Zeelandă, culturile energetice reprezintă o posibilitate reală şi rentabilă. Din aceleaşi experienţe, precum şi din altele, a reieşit faptul că biomasa vegetală poate varia (în privinţa

componentelor majore: celuloză, hemiceluloză, lignină) prin: 1) raportul celor trei componente; 2) localizarea reciprocă în cadrul structurilor biomasei; 3) gradul individual de policondensare al fiecărui component, precum și gradele reciproce de agregare; 4) gradul de legare covalentă și prin legături de hidrogen al celor trei componente între ele. Experiențele menționate au scos în evidență faptul că există un număr suficient de specii vegetale care să corespundă cerințelor optime ale celor patru criterii enumerate, ceea ce deschide perspectiva înființării unor asemenea culturi energetice în majoritatea țărilor lumii. Singurul inconvenient ar fi acela că, odată aleasă o anumită specie, procedeul ar fi adaptat din ce în ce mai mult, limitînd posibilitatea folosirii sale și pentru alte materii prime. În aceste condiții, respectiva industrie s-ar naște sub semnul unei dependențe față de elementele de fitopatologie ale respectivei specii.

Dar inconvenientele menționate, deși posibile, încă nu și-au făcut simțită prezența. Un alt aspect limitativ al acestor tehnologii este acela al tratamentelor cărora materialele celulozice trebuie să le fie expuse înaintea desfășurării procesului enzimatic. Rolul acestor tratamente este multiplu, următoarele aspecte fiind mai importante: 1) ruperea legăturilor dintre cele trei componente majore; 2) eliminarea ligninei și pe cît posibil a hemicelulozei; 3) anihilarea cît mai avansată cu putință a stării cristaline a celulozei și 4) scindarea macromoleculelor celulozei și mărirea consecutivă a suprafeței de reacție și, deci, a gradului de expunere a legăturilor glicozidice la atacul enzimatic. Au fost propuse mai multe procedee, însă, pînă în prezent, nici unul nu întrunește suficiente avantaje pentru a putea fi practicat, pe scară largă. Dintre acestea, mai frecvent discutate sînt: 1) folosirea acidului sulfuric concentrat, mult prea scump, corosiv, dificil de înlăturat și recirculat; 2) folosirea complecșilor ferri-tartrici scumpi, nerecirculabili, cu eficiență parțială; 3) folosirea complecșilor codoxen (etilendiamină—cadmiu) sau cuproxam (amoniac concentrat—cupru) care sînt costisitori, greu recirculabili, introduc probleme de toxicitate și poluare; 4) tratamentele radiante (cu raze X, fascicule de electroni, raze gama etc.) determină formarea unor inhibitori ai proceselor enzimatice și fermentative ulterioare, au un preț ridicat, comportă riscuri pentru personal; 5) tratamentele mecanice necesită completare cu tratamente chimice, consumă multă energie; 6) tratamentele termice (cum ar fi procedeul exploziei cu vapori de apă) sînt foarte costisitoare și necesită utilaje destul de pretențioase și 7) tratamentele microbiene (cum ar fi consumul practic numai al ligninei, de către unii fungi ca *Peniphora cremea)* sînt pentru moment inaplicabile din cauza vitezei lor mici. După cum se vede, în momentul de față puține tratamente au șanse de a putea fi aplicate. Totuși, trebuie reținut faptul că acumularea unor cunoștințe mai temeinice asupra metabolismului unor agenți microbieni și aplicarea unor metode cu posibilități mari (cum ar fi ingineria genetică) ar putea conduce la o rezolvare eficientă a problemei din punct de vedere economic. O asemenea biotehnologie ar prezenta multiple avantaje: ar fi ieftină, nepoluantă, ar avea o mare specificitate, nu ar necesita instalații și procedee foarte complicate de control, nu ar da naștere la produse secundare, ar putea deveni baza unor biotehnologii, ceea ce ar coborî mult prețul de cost al alcoolului. De altfel, sistemele de biotehnologii par să aibă un mare viitor economic.

Chiar și în stadiul actual al posibilităților și cunoștințelor noastre tehnice, procedeul hidrolizei enzimatice a materialelor celulozice cunoaște un număr de variante productive la scară pilot. Dintre acestea, cele mai cunoscute și totodată interesante sînt: procedeul Gulf, pus la punct la Universitatea din Arkansas, procedeul SRI — Wilke, procedeul MIT, procedeul comun al Universității din Pennsylvania și al Societății General Electric Company, procedeul Iotech și procedeul Centrului de Cercetări Regionale Nordice USDA. Fiecăruia îi este caracteritică rezolvarea foarte bună, sau cel puțin interesantă, a uneia dintre problemele tehnologiei de bioconversie a celulozei spre etanol.

Procedeul Gulf are ca materie primă trei categorii de materii celulozice: apele reziduale menajere urbane, paiele de grîu sau deșeurile de plop. Procedeul se desfășoară în două etape. În prima etapă, fungul hipercelulolitic *Trichoderma QM* 9414 este cultivat în condiții aerobe pe un mediu cu deșeuri celulozice, căruia i s-au adăugat nutrimentele necesare (săruri minerale). În acest fel, se obține un lichid de cultură, care conține un foarte puternic sistem celulazic. Acestuia, i se adaugă beta-glicozidază produsă de *Aspergillus phoenicis.* Se constituie un sistem celulazic de sinteză, care este deosebit de robust și este capabil să scindeze celuloza pînă la glucoză. Materiile celulozice vor fi apoi pretratate pentru a obține o anumită omogenitate mecanică și a gradului de polimerizare și pentru a determina creșterea proporției de celuloză amorfă în detrimentul celei cristaline (reducerea cristalinității celulozei).

Aceste materiale celulozice bine omogenizate vor fi apoi supuse tratamentului enzimatic, obținîndu-se un sirop de glucoză, a cărui concentrație este în final de 100—200 g/l. Prin fermentația ulterioară a acestui sirop, se ajunge la o producție de 40—50 g etanol la litru. Fermentația finală se desfășoară într-o instalație cu un volum de 400 l (din care volumul util este de 278 l). Deci procedeul Gulf conține următoarele trepte: biosinteza sistemului celulazic mixt *Trichoderma-Aspergillus*, pretratarea materialului celulozic, hidroliza enzimatică a celulozei și fermentația alcoolică. Procesul este remarcabil prin sinteza unui sistem celulazic mixt provenind de la două microorganisme de aceeași categorie (2 fungi) cu capacități metabolice complementare.

Procedeul SRI-Wilke folosește deșeuri celulozice de tipul hîrtiei de ziar, a resturilor vegetale (pleavă) de cereale, în general, celuloză cu un conținut foarte scăzut sau chiar lipsită de lignină. În funcție de tipul de material celulozic, se aplică un pretratament diferențiat. În cazul hîrtiei de ziar, se practică un tratament mecanic, adică o măcinare cu același rol și ca în cazul procedeului Gulf. În cazul resturilor agricole, însă, datorită conținutului lor ridicat de hemiceluloze, pretratamentul este realizat prin folosirea unei soluții diluate de acid sulfuric. Pe această cale, se realizează eliminarea hemicelulozelor cu creșterea concomitentă a reactivității celulozei prin: a) mărirea suprafeței de contact; b) alterarea structurii cristaline și c) hidratarea lanțurilor celulozice. Pretratamentul realizează, totodată, și hidroliza hemicelulozelor care, în paralel, sînt supuse unui proces fermentativ producător de SCP (proteină monocelulară). Materialele pretratate printr-unul din procedeele menționate sînt apoi supuse hidrolizei enzimatice, obținîndu-se un sirop care, după concentrare, este supus fermentației cu *Saccharomyces cerevisiae.* Pentru deplina valorificare a materialului enzimatic, se procedează la un sistem cinetic de reacții în trepte, preparatul enzimatic fiind trecut, succesiv, peste mai multe șarje de materia lcelulozic, astfel încît enzimele excedentare dintr-o anumită treaptă de reacție să fie preluate de substratul treptei următoare. În acest fel, preparatul enzimatic este foarte eficient utilizat. Procedeul mai prevede unele artificii, de natură să-i ridice rentabilitatea. Astfel, prin practicarea unei fermentații sub presiune scăzută se realizează condensarea vaporilor, în primul rînd a celor de etanol, care printr-o distilare secundară, conduc cu un consum redus de combustibil la produsul principal al procesului — alcoolul.

Drojdia de fermentație, un subprodus, este valorificată ca biomasă furajeră. Toate resturile solide sînt apoi incinerate pentru obținerea aburului de proces și a energiei electrice necesare utilajelor.

Procedeul SRI-Wilke este caracterizat printr-un pretratament caracteristic bine adaptat materialelor celulozice agricole și printr-o valorificare foarte avansată a subproduselor. De asemenea, unele artificii tehnice (fermentația hipobarică) conduc la o biotehnologie eficientă eliberată, în parte, de principalul ridicător al prețului de cost al produsului (prețul combustibilului pentru distilare).

Procedeul MIT folosește o bacterie termofilă anaerobă *Clostridium thermocellum* capabilă de a produce concomitent celulază și de a realiza fermentația alcoolică într-o singură etapă a zaharurilor rezultate. Această linie de conduită metabolică este de fapt comună bacteriilor și, în acest caz, prezintă avantajul desfășurării procesului într-un singur vas de reacție. Alcoolul nu este singurul și nici principalul produs de reacție, chiar dacă el atinge concentrații globale apreciabile. În afara etanolului, microorganismul mai produce și acizi organici, dintre care principalul (cantitativ) este acidul acetic. Controlul produșilor finali este foarte dificil, iar toleranța bacteriei față de alcool, este, de asemenea, redusă (sub 1%). Prin folosirea unor culturi bacteriene mixte, se obține un amestec de acid acetic, acetonă și butanol ca produși secundari. Totuși, apariția masivă a acestora în locul a foarte numeroși alții ridică valoarea procedeului, aducînd un plus de produși utili. Dintre microorganismele asociate, se

dovedește deosebit de utilă bacteria *Clostridium thermosaccharolyticum*, capabilă de fermentația pentozelor, în special a xilozei, cu formare de etanol și acid acetic (ca și cum ar avea loc o reacție Canizzaro a CH_3CHO). Folosirea unei asemenea bacterii rezolvă problema eliminării hemicelulozei într-un mod foarte economic. Procedeul se află încă în stadiul de laborator.

Procedeul comun al Universității din Pennsylvania și al Companiei General Electrics folosește ca materie primă lemnul de plop tremurător. Pretratamentul constă într-o delignificare cu vapori de etanol sub presiune, cînd are loc și hidroliza concomitentă a hemicelulozei. Produsele hidrolizei hemicelulozei se elimină apoi prin spălare cu apă. Celuloza astfel obținută este apoi supusă zaharificării cu celulază produsă de *Termomonospora*, fermentația cu *Clostridium thermocellum* decurgînd concomitent, într-o singură etapă, la + 60°C. Pentozele constituie, la rîndul lor, obiectul unei fermentații separate la butanol cu *Clostridium acetobutylicum*, sau la etanol prin fermentație mixtă cu *Clostridium thermosaccharolyticum*. Extracția continuă a butanolului se realizează cu dibutilftalat. Acestui procedeu îi este complementar cel dezvoltat la Universitatea Leigh, Bethlehem tot din Pennsylvania, caracterizat printr-o foarte avansată disociere a componentelor majore ale materialului lignocelulozic. Astfel, procedeul Universității Leigh constituie cel mai eficient procedeu din punctul de vedere al pretratamentului. Se folosește ca agent delignificant butanolul în mediu alcalin, realizîndu-se totodată și trecerea hemicelulozei în faza apoasă. Aceasta, prin acidificare, este convertită la zaharuri (cu preponderență compoziție pentozică, în special xilozică). Lignina este extrasă în proporție de 80% și se poate folosi ca înlocuitor de combustibil de tip petrolier. Etapa finală fermentativă utilizează, în paralel, sistemul celulazic de *Thermomonospora* și bacteria termofilă anaerobă necelulozolitică *Clostridium thermohidrosulfuricum* pentru fermentația alcoolică. Procedeul are și variante separate de fermentație cu *Saccharomyces cerevisiae* pentru etanol și cu *Clostridium acetobutylicum* pentru butanol. Acest procedeu este dintre cele mai complete, permițînd numeroase variante, ceea ce îi amplifică mult eficacitatea, valorificînd la produși utili practic toate componentele biomasei lignocelulozice intrată în lucru.

Procedeul Iotech, coordonat și finanțat de Departamentul Canadian al Energiei se caracterizează prin utilizarea biomasei lignocelulozice foarte abundentă în Canada și relativ ușor accesibilă. Pretratamentul este și el un element deosebit al acestui procedeu și constă în explozia cu vapori a rumeguşului de plop tremurător. Pe această cale, deși lignina nu se modifică și nu este eliminată, celuloza, își schimbă foarte mult structura în favoarea fracțiunii amorfe, care devine preponderentă. Hidroliza enzimatică a celulozei se realizează cu sistemul celulazic de mare performanță produs de *Trichiderma reesei (RUT C*-30). Pentru ridicarea foarte pronunțată a randamentului de hidroliză, firma vizează obținerea de preparate enzimatice cu posibilități superioare prin colaborarea cu firma Genicor. Etapa fermentativă este similară altor procedee. În Canada, s-au făcut eforturi apreciabile de obținere de microorganisme cu sisteme celulazice foarte puternice. Astfel, Forintek Canada Corporation deține fungul *Trichoderma horzianum* cu activitate similară celei de *Trichiderma reesei QM* 9414 sau *C*-30, avînd o activitate betaglicozidazică de 10 ori mai mare, decît acestea și posedînd, în plus, o mare activitate xylanazică. În acest fel, se întrevede posibilitatea creării unui reactiv enzimatic de mare capacitate care, să descompună concomitent atît hemicelulozele cît și celulozele. După cum se observă, sistemul Iotech tinde spre rezolvarea aproape integrală a bioconversiei celulozei și hemicelulozei și deschide perspectiva tratării economice superioare a ligninei reziduale. Pretratamentul este energie și nepoluant dar poate încă prea scump pentru extinderea rapidă a procedeului.

Procedeul Centrului de Cercetări Regionale Nordice al USDA se caracterizează prin pretratamentul cu apă oxigenată (sol. 1%) în mediu alcalin (*p*H 11,5). În acest fel, se produce degradarea oxidativă solubilizantă a ligninei. Pretratamentul nu conduce la produși toxici și nici inhibitivi pentru etapele enzimatice ulterioare. Tratamentul este aplicabil în mod eficient paielor și altor deșeuri agricole și solubilizează 50% din lignină și cea mai mare parte a hemicelulozei. Structura cristalină a celulozei este drastic afectată. Conținutul în celuloză al materialului crește de la 35 la 65%, prin eliminarea celorlalte componente. Celuloza supusă procesului de bioconversie este transformată în glucoză în proporție de 95%. Costul ridicat al apei oxigenate este unul din factorii economici restrictivi. Totuși, prin realizarea de SCP din leșia peroxidică (care conține lignină și hemiceluloză dizolvate), prețul de cost al glucozei este echilibrat satisfăcător și etapa fermentației alcoolice este abordată de pe o bază economică solidă.

Cu toate că sînt în prezent la scară pilot, biotehnologiile producătoare de alcool tind să se angajeze foarte curînd în cursa pentru cel mai ieftin alcool industrial.

Internat. Bioenergy Directory Hondbook, 1984.

M.Z.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI 1-NAFTOL-4-SULFONIC

Brevet R.S.R. nr. 86970

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului 1-naftol-4-sulfonic, intermediar în industria coloranților.

Produsul se obține prin sulfonarea α-naftolului cu acid sulfuric monohidrat, în mediu de tetraclorură de carbon și în prezența unui agent tensioactiv de suprafață, neionic, la temperatura de 65–67°C. Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

– se utilizează un agent tensioactiv de suprafață, care asigură dispersarea produsului în mediul de reacție;

– se utilizează ca mediu de reacție tetraclorura de carbon, solvent organic inert la agenții de sulfonare, care nu prezintă pericol de inflamabilitate și care prin formarea unui amestec azeotrop cu punct de fierbere scăzut permite îndepărtarea apei rezultate din reacție în timpul sintezei, deplasînd echilibrul spre formarea de acid 1-naftol-4-sulfonic.

Dosar nr. 112205
Data înregistrării: 30.09.1983
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl.[3]: CO7C143/48

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice. Centrul de Cercetări pentru Coloranți – București
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom" – Codlea, județul Brașov

PROCEDEU DE OBȚINERE A DIALILMALEATULUI

Brevet R.S.R. nr. 87729

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dialilmaleatului, produs auxiliar important în procesul de polimerizare în suspensie a clorurii de vinil.

Conform invenției, dialilmaleatul se obține prin reacția anhidridei maleice cu alcool alilic în raport molar 1:2,2–2,4, în prezența unui catalizator acid, folosit în proporție de 0,1–5%, într-un solvent organic inert, care formează un amestec azeotrop cu apa rezultată în reacție. La începutul reacției se adaugă un inhibitor de polimerizare în proporție de 0,01–5%, de preferință 0,05–0,2%, față de anhidrida maleică, ales dintre hidrochinonă, fenotiazină, 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol, 2-sec-butil-4,6-di-*terț*-butilfenol, 4-metil-2,6-di-*terț*-butilfenol, 4,4-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-*m*-crezol).

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

– procedeu și instalație simplă și economică;

– folosirea inhibitorilor de polimerizare împiedică polimerizarea produsului în faza finală a reacției sau în cursul operației de purificare, ducînd la mărirea randamentului și a siguranței reacției.

Dosar nr. 111548
Data înregistrării: 07.07.1983
Data publicării: 20.12.1985

Int. Cl.[3]: CO7C69/60
Titular: Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea

recenzii

N. M. EMANUEL şi D. GAL, Modelling of Oxidation Processes, Prototype: The Oxidation of Ethylbenzene. **Modelarea proceselor de oxidare prototip: oxidarea etilbenzenului.** Akadémiai Kiado, Budapesta, 1986, 436 pag.

Oxidarea hidrocarburilor în fază lichidă constituie astăzi o direcţie promiţătoare pentru obţinerea industrială a unor compuşi chimici cu valoare economică ridicată. Aşa sînt, spre exemplu, producerea de fenol şi acetonă prin oxidarea cumenului, a alcoolilor şi acizilor graşi prin oxidarea olefinelor sau a ciclohexanonei şi a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanului. Progresul teoretic şi experimental obţinut în cadrul acestor procese are la bază progresul înfăptuit în cunoaşterea reacţiilor în lanţ, în general, şi a reacţiilor de oxidare, în particular, care nu sînt altceva decît reacţii în lanţ ramificat degenerat.

Autorii şi-au propus să arate modalităţile generale prin care se poate face modelarea oxidării în fază lichidă a hidrocarburilor şi să exemplifice aceasta prin oxidarea etilbenzenului.

Volumul cuprinde 8 capitole.

Primul capitol se ocupă cu noţiunile generale referitoare la modelare şi la aplicarea lor în procesele de oxidare.

Capitolul al doilea descrie metodele experimentale folosite pentru obţinerea de date cinetice, cu particularizare la etilbenzen. Sînt astfel tratate tipurile de reactoare, metodele analitice întrebuinţate, în special cromatografia de gaze şi combinaţiile ei cu spectrometria de masă şi compuşii radioactivi şi cromatografia în strat subţire. Urmează apoi metodele fizice: spectroscopia în IR, chemiluminiscenţa, RES, iluminarea intermitentă, fotoliza fulger, curgerea stopată şi metodele de relaxare.

Capitolul al treilea se referă la modul teoretic în care se poate determina un mecanism posibil de reacţie cu exemplificare concretă la etilbenzen. Se insistă mai ales asupra tratamentelor termocinetice ale datelor de reacţie.

Capitolul al patrulea descrie reţelele de reacţie, modul de determinare a secvenţelor de reţea şi a unor subsisteme cinetice bine definite.

După prezentarea generală a reţelelor de reacţie care se pot aplica în procesele de oxidare, sînt descrise influenţa temperaturii asupra diferitelor reacţii particulare rezultate la oxidarea etilbenzenului, balanţele pe material şi rolul jucat de scheletul de atomi de carbon în definirea secvenţelor de reţea.

Capitolul al cincilea redă considerentele cinetice ale proceselor elementare, fiind prezentate pe larg procesele de iniţiere, propagare şi întrerupere ca şi interacţiunea radicalilor $\dot{R}H$, $HR\dot{O}$, $HRO_2^{\cdot}$, $\dot{O}H$, $HO_2^{\cdot}$, şi $\dot{R}OH$ cu diferite specii rezultate din oxidarea etilbenzenului.

Capitolul al şaselea descrie tratamentul matematic al datelor cinetice existente la oxidarea etilbenzenului, insistîndu-se asupra aplicabilităţii principiului Bodenstein-Semenov şi a principiilor de simulare pe calculator a reacţiei.

Capitolul al şaptelea se ocupa cu cataliza omogenă a oxidării etilbenzenului, în prezenţa unor complecşi de Co şi Ni şi diferite condiţii de reacţie. Cataliză eterogenă în aceeaşi reacţie de oxidare este însă sumar tratată pe CuO, MnO_2, Cr_2O şi NiO.

Ultimul capitol, al optulea prezintă cîteva implicări tehnologice ale tratamentelor teoretice din capitolele anterioare, insistînd pe realizarea industrială a epoxidării olefinelor cu hidroperoxid de l-feniletil.

Deşi tratează un subiect dificil, cu adînci ramificaţii matematice, cartea este scrisă într-un limbaj simplu şi de înţeles. La începutul capitolelor sau ori de cîte ori este nevoie se definesc noţiunile care urmează să fie folosite în continuare. Calculele cinetice sînt uşor de urmărit. Volumul include foarte multe tabele cu date experimentale şi figuri. arată cum se construiesc reţele de reacţii pe bază de mecanism, cum se verifică experimental aceste reţele şi cum se pot aplica datele obţinute pentru simularea pe calculator. Cartea se adresează celor care se ocupă cu probleme de cinetică chimică şi tuturor chimiştilor care sînt interesaţi de modul în care se rezolvă o problemă de modelare a unor procese chimice.

N. I. IONESCU

B. A. JUBANOV, E. M. SAIHUTDINOV şi E. F. OSADCEAIA: Prostyie vinilovyie efiry v radikalnoi polimerizaţii: **Eterii vinilici în polimerizarea radicalică.** Ed. „Nauka", Alma-Ata, R. S. S. Kazahă, 1985, 158 pag.

Polimerii şi copolimerii eterilor vinilici prezintă o serie de proprietăţi specifice interesante, care determină importanţa lor practică. Astfel, copolimerii eterului vinilbutilic cu acrilatul de butil pot fi folosiţi ca aditivi plastifianţi la vopsele. Copolimerul eterului vinilbutilic cu metacrilatul de metil, ai eterului vinilfenilic cu acrilatul de butil, cu clorură de vinil şi clorura de viniliden formează acoperiri peliculare, unele dintre acestea fiind neinflamabile. Pelicule de calitate deosebită formează copolimerul eterului monovinilic al etilenglicolului cu metacrilatul de butil. Alţi eteri vinilici dau acoperiri reactive care pot fi reticulate prin diferite metode, devenind insolubile şi termorezistente. Copolimerii eterului divinilic ai dietilenglicolului cu maleinimidă reticulaţi tridimensional se pot folosi pentru recuperarea cuprului din ape reziduale. Copolimerii solubili ai eterului monovinilici ai glicolilor şi etanolaminelor prezintă interes ca agenţi de floculare pentru epurarea apelor reziduale, pentru concentrarea şi extracţia metalelor, la foraje pentru extracţia de petrol şi gaze, în medicină, biologie şi altele.

În acelaşi timp, posibilităţile de obţinere a polimerilor şi copolimerilor eterilor vinilici sînt destul de reduse, datorită reactivităţii lor relativ scăzute. Autorii monografiei recenzate şi-au propus să sistematizeze materialul experimental acumulat referitor la polimerizarea şi copolimerizarea radicalică a eterilor vinilici, să analizeze influenţa naturii monomerilor asupra reactivităţii acestora, să interpreteze datele experimentale referitoare la modificarea controlată a unor parametri de copolimerizare radicalică la care participă eterii discutaţi şi să evalueze perspectivele utilizării în practică a copolimerilor sintetizaţi. În primul capitol, se discută comportarea eterilor vinilalchilici şi vinilarilici în reacţiile de polimerizare radicalică şi copolimerizare radicalică cu anumiţi acrilaţi şi metacrilaţi. Pînă în prezent, nu sînt elucidate cauzele reactivităţii scăzute a acestor monomeri şi sînt posibile diferite explicaţii ale acestui fenomen. Polimerizarea eterilor vinilalchilici decurge mai uşor prin mecanism cationic dar transpunerea acestei variante la scară industrială nu este recomandabilă, datorită faptului că au loc reacţii secundare şi conducerea reacţiei este îngreunată. Această situaţie stimulează cercetarea unor posibilităţi noi de iniţiere şi conducere a polimerizării eterilor vinilici. În capitolul al 2-lea se analizează particularităţile polimerizării radicalice a eterilor vinilici avînd grupe funcţionale active: eteri vinilici ai glicolilor şi etanolaminelor, sau eteri conţinînd grupări etoxi şi acetoxi. Se acordă o atenţie deosebită copolimerizării radicalice a acestui tip de eteri vinilici cu o serie de acrilaţi şi metacrilaţi. Se descriu unele proprietăţi ale polimerilor rezultaţi, legat de perspectivele de utilizare a acestora. Şi în acest caz, se subliniază că reactivitatea scăzută a eterilor vinilici în polimerizare şi copolimerizare radicalică nu permite să se varieze decît în limite strînse compoziţia şi proprietăţile produselor ce rezultă.

În capitolul al 3-lea se arată că s-au găsit unele posibilităţi de a influenţa desfăşurarea polimerizării radicalice a eterilor vinilici prin introducerea în proces a unor substanţe capabile să formeze complecşi cu radicalul în creştere sau cu monomerul, modificînd activitatea acestora în direcţia dorită. În calitate de substanţe modificatoare, s-au cercetat combinaţii organo-metalice, solvenţi care favorizează formarea de complecşi prin legături de hidrogen şi adaosuri mici de hidrocarburi aromatice condensate, care activează monomerul, prin formarea unor complecşi de tip donor-acceptor (de transfer de sarcină).

Monografia prezentată se adresează specialiştilor care lucrează în domeniul cercetării, producţiei şi aplicării polimerilor şi materialelor plastice şi deci este de interes pentru un cerc larg de cititori din ţara noastră.

TAMARA AMBRUŞ

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrul vapori-lichid a unor amestecuri binare cu asociaţii de componente. Amestecurile binare de 1,3-dioxolan cu acid acetic, acetilacetonă şi clorbenzen. A fost testată consistenţa termodinamică (CT) a datelor de echilibru vapori-lichid (EVL) în cazul unor amestecuri binare ale căror componente interacţionează dînd naştere la noi specii chimice, cum sînt asociaţii sau izomerii. Deoarece compoziţia finală depinde de constantele de echilibru ale asocierii sau ale reacţiilor de izomerizare, sistemul rezultat este considerat ca „sistem reactiv" pentru a fi deosebit de un „sistem nereactiv", în care nu are loc nici una din reacţii menţionate între componente. Sistemele studiate în prezenta lucrare sînt: 1,3-dioxolan—acid acetic; 1,3-dioxolan-acetilacetonă; 1,3-dioxolan-clorbenzen. Datele de EVL izobar au fost determinate de autori în lucrări anterioare, împreună cu parametrii ecuaţiei lui Wilson. Primul sistem prezintă dimerizarea acidului; al doilea sistem prezintă tautomerizare ceto-enolică pentru acetilacetona pură, dar nu a putut fi găsită o analiză specifică cu privire la asociaţii între acest compus şi 1,3-dioxolan; lipsesc informaţii în plus cu privire la asociaţii care se produc în al treilea sistem. Consistenţa termodinamică a datelor pentru EVL, izobar, binar, nereactiv, poate fi controlată cu ajutorul testului de arie („area test"):

$$I = \int_0^1 \ln (\gamma_A/\gamma_B)\, dx_A = 0$$

(unde γ reprezintă coeficientul de activitate al unui component, iar x=fracţia molară a componentului), dacă entalpia termenului de amestecare este neglijabilă. Criteriul adoptat este valabil pentru amestecuri reactive. El prevede pentru integrala I a testului de arie valori care sînt inferioare celor obţinute atunci cînd asociaţiile nu sînt luate în seamă. Parametrii Wilson sînt mult diferiţi de cei obţinuţi atunci cînd nu se consideră asociaţii.

FRANCESCONI, R. şi CORNELLI, F., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 12, dec. 1985, p. 683—687. E. B.

Studiul statistic al efectelor solventului. Calculul şi interpretarea parametrilor empirici ai polarităţii solvenţilor sînt abordate în acest articol cu ajutorul metodelor statistice multivariaţionale. Numărul probelor analizate (57 solvenţi aprotici şi 24 solvenţi protici) asigură faptul că sînt reprezentative. Pentru fiecare solvent, datele tabelate includ cîteva constante fizice (constante dielectrice, momentul de dipol, indice de refracţie, refracţii molare, puncte de fierbere, parametrii δ Hildebrand) sau valori teoretice (nivele de energie ale orbitalilor marginali). Metodele utilizate sînt analiza factorială şi regresia multiplă. Rezultatele obţinute arată că parametrul E_T măsoară polaritatea, polarizabilitatea şi coeziunea solventului în proporţiile respective de 43,3% şi 18% pentru solvenţi aprotici. Pentru parametrul π^* aceste proporţii sînt 53, 18 şi 29%. Pentru solvenţi protici, parametrul E_T este explicat prin aceeaşi variabilitate cu excepţia a cinci solvenţi mai acizi decît apa; această anomalie este pusă pe seama bazicităţii oxigenului betainei utilizate pentru a defini E_T.

CHASTRETTE, M. şi CARRETTO, J., Can. J. Chem., 63, nr. 12, dec. 1985, p. 3492—3498. T. S.

Solubilitatea dioxidului de carbon în soluţii *terţ*-butanol/apă. Operînd în intervalul de temperatură 1—25°C s-a determinat solubilitatea dioxidului de carbon în amestecuri *terţ*-butanol/apă. Solubilitatea prezintă un minim pronunţat dependent de temperatură în soluţii bogate în apă care corespunde la un maxim al coeficientului de activitate al *terţ*-butanolului (de asemenea determinat). Coeficientul de activitate al *terţ*-butanolului are un maxim pronunţat dependent de temperatură ($\gamma > 7.0$) la o compoziţie a soluţiei corespunzînd la o fracţie molară în alcool de aproximativ 0,06. Utilizarea teoriei particulelor divizate indică faptul că efectele de volum sînt factorii care influenţează solubilitatea gazului, dar nu explică în suficientă măsură efectul global. Valorile pentru *p*H-ul amestecurilor de *terţ*-butanol/apă şi *terţ*-butanol/apă/CO_2 nu relevă anomaliile mari în efectul de solvatare.

KRUUS, P. şi HAYES, C. A., Can. J. Chem. 63, nr. 12, dec. 1985, p.3405—3410. T. S.

Fotoevoluţia hidrogenului din apă pe TiO_2 modificat. I. TiO_2 dopat cu NiO, Co_3O_4 şi Fe_2O_3. S-au preparat catalizatori compuşi din TiO_2 şi NiO, Co_3O_4 şi Fe_2O_3. S-a constatat că amestecurile au reacţionat parţial cu suportul de $TiO_2 \cdot .TiO_2$ pur şi catalizatorul dopat au generat hidrogen dintr-un amestec de apă şi EDTA sub iradiere. Adăugarea de NiO (1% în greutate) a mărit fotoactivitatea TiO_2 de 1,4 ori. Pentru toţi catalizatorii, treapta iniţială a fotoreacţiei era reducerea suprafeţei Ti(IV) de către hidrogenul fotogenerat. Se dă o explicaţie a influenţei adaosurilor asupra degajării de hidrogen.

ZIELIŃSKI, S. şi SOBCZYŃSKI, A., Acta Chim. Hung., **120**, nr. 3, noiem. 1985, p. 229—234. A. W.

Prepararea şi proprietăţile electrodului ion-selectiv din mangan (II). Cu tot progresul mare, înregistrat recent, în studiul electrozilor ion-selectivi, numai un număr redus de electrozi ion-selectivi din mangan (II) a fost dezvoltat. Autorii au preparat şi testat electrozi ion-selectivi pentru măsurarea activităţii ionului de mangan (II). Ca electrozi au fost preparate membrane eterogene dispersînd ca substanţe sensibile săruri de mangan (sulfură, borat sau dibenzilditiocarbamat de mangan) în cauciuc siliconic vulcanizat, clorură de polivinil sau acetat de polivinil, în raport de greutate sare de mangan faţă de matrice de 1:4. Ca soluţie de referinţă, internă, s-a folosit o soluţie de clorură de mangan 0,1 mol·dm^3. Electrodul intern de referinţă a fost Ag/AgCl. S-au examinat curba de răspuns a electrodului ion-selectiv din mangan (II) faţă de ionii de mangan, panta curbei, durata răspunsului, influenţa *p*H-ului soluţiilor ce conţin ioni de mangan, variaţia pantelor curbei de răspuns cu temperatura, coeficienţii de selectivitate.

MOTONAKA, J., NISHIOKA, H., IKEDA, S. şi TANAKA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 39—42. E. B.

Electrozi cu film de polimer — materiale de afişaj electrooptic de tip nou. Autorul oferă o trecere în revistă a cunoştinţelor privind sisteme de afişaj electro-optic de tip nou: electrozii cu film de polimer. Folosind drept exemplu electrodul cu tetracianochinodimetan, se prezintă amănunţit un sistem indicat pentru afişajul electro-optic. Se discută electrozii modificaţi chimic obţinuţi pînă în prezent şi recomandaţi pentru afişajul electro-optic şi se prezintă proprietăţile caracteristice ale acestora.

Articolul are 39 de referinţe bibliografice.

INZELT, G., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 1, ian. 1986, p. 24—28. A. W.

Cinetica şi mecanismul de formare a titanatului de bismut în amestecuri de clorură de sodiu şi clorură de potasiu topite. Caracteristicile titanatului de bismut, $Bi_4Ti_3O_{12}$, compus utilizat în producerea materialelor piezoceramice, variază mult în funcţie de condiţiile de sinteză a compusului. În vederea obţinerii unui produs cu caracteristici stabile, s-au cercetat mecanismul de reacţie şi cinetica procesului de formare a $Bi_4Ti_3O_{12}$ din amestecuri de oxid de titan, TiO_2, şi oxid de bismut, Bi_2O_3, în topituri de NaCl+KCl, la temperaturi de 700—850°C. S-au stabilit ecuaţiile pe baza cărora are loc formarea compusului la diferite temperaturi de lucru şi s-a propus o schemă a mecanismelor de reacţie corespunzătoare.

LOPATIN, S. S. şi LUPEIKO, T. G., J. Neorg. Him., 31, nr. 3, mart., 1986, p. 552—556. G. G.

Studiu cinetic cu privire la esterificarea în fază lichidă cu o răşină schimbătoare de cationi sulfonică de tip macroreticular. I. Cataliză pseudoomogenă cu răşină. În lucrare a fost studiată cinetica esterificării acidului octanoic cu 1-butanol, catalizată de o răşină sul-

fonică macroreticulară (Amberlyst 15) în vederea lămuririi catalizei de către rășină, în fază lichidă. Folosind un reactor cu funcționare discontinuă, au fost urmărite influențele asupra vitezei de reacție ale variațiilor cantității de catalizator, temperaturii și concentrațiilor alcoolului reactant, apei și octanoatului de butil. Sînt discutate influențele umflării rășinii și constantei dielectrice a mediului de reacție asupra vitezei de reacție. Se consideră că alcoolul și apa solvatează grupele sulfonice legate de matricea rășinii și că sistemul de esterificare este format dintr-o reacție eterogenă catalizată de grupele sulfonice neionizate și o reacție pseudoomogenă catalizată de protoni solvatați. În reacția eterogenă, etapa determinantă de viteză este reacția de chimisorbție a acidului gras. La concentrații mici de alcool, viteza reacției eterogene catalizată de grupe sulfonice neionizate determină substanțial viteza totală de reacție, în timp ce la concentrații mai ridicate, viteza de reacție este aproximativ egală cu cea a reacției pseudo-omogene catalizată de protoni solvatați. Este elucidată comportarea față de selectivitate a catalizatorului-rășină cu privire la lungimea catenei alchilice a acizilor grași normali, menționată într-o lucrare anterioară a autorilor.

SHIMIZU, S. și HIRAI, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 1, ian. 1986, p. 7—11. E. B.

Hidroliza, catalizată de baze, a clorurii de acetilcolină în prezența unor agenți tensioactivi cationici și neionici. În articol este prezentat un studiu cinetic cu privire la hidroliza, catalizată de baze, a clorurii de acetilcolină (CA), în prezența unui agent tensioactiv cationic și a unor micele mixte formate din agenți tensioactivi cationici și neionici. În studiu s-a ținut seamă atît de concentrația micelară critică (cmc) a agentului tensioactiv în prezență de CA, cît și de distribuția AC între fazele micelară și totală. Viteza de hidroliză a fost urmărită spectrometric, ținînd seamă de dispariția compusului CA. La pH=9, adăugarea de clorură de dodeciltrimetilamoniu (CDTA), la concentrații sub cmc, conduce la o puternică descreștere a constantei de viteză aparente a reacției de hidroliză, k_{ap}. Diagrama lui k_{ap} funcție de raportul concentrațiilor pentru CDTA față de (C_{CDTA}/[D.]$_0$), dă un punct de rupere cînd raportul concentrațiilor are valoarea unu, ceea ce se atribuie formării unui complex 1:1 între cei doi compuși. În prezența unor micele mixte de heptaoxietilendodecileter, (HDE)-CDTA, $k$ap descrește cu fracția molară a CDTA, ceea ce se atribuie pătrunderii moleculelor de CA în faza micelară și ecranării acestora de atacul ionilor OH^- pentru hidroliză. Se conclude că hidroliza catalizată de baze a CA în micele încărcate pozitiv nu poate fi interpretată în termenii unui atac electrostatic, spre deosebire de hidroliza, catalizată de acizi, a CA în micele încărcate negativ.

NAKAGAKI, M. și YOKOYAMA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 1, ian. 1986, p. 19—23. E. B.

Posibilități de aplicare a unor aliaje amorfe în cataliză. Aliajele amorfe, adică aliajele metalice metastabile cu o structură similară aceleia a unui lichid sau a unei sticle anorganice, reprezintă o clasă de materiale relativ nouă și cu perspectivă, ceea ce este în legătură cu proprietățile speciale sau combinații de proprietăți ale acestor materiale. Odată cu dezvoltarea procedeelor de obținere (răcirea rapidă a unei topituri, pulverizare la temperaturi ale heliului lichid, implantație de ioni, precipitare electrolitică etc.) și de ieftinirea aliajelor amorfe, se intensifică tendința pentru deschiderea de noi domenii de aplicare a acestor aliaje. Una din direcțiile cu perspectivă de dezvoltare în viitor o reprezintă cercetarea proprietăților chimice, mai ales a celor catalitice, ale aliajelor amorfe. Autorii au revăzut în mod critic indicațiile din literatură referitoare la acest domeniu pentru evaluarea posibilităților de folosire a aliajelor amorfe în cataliza eterogenă, atît din punctul de vedere al aplicații în practică cît și sub aspecte pur teoretice. Astfel, sînt atacate probleme ale catalizei eterogene care pot fi rezolvate cu ajutorul aliajelor amorfe, obținute după metoda răcirii directe din faza lichidă și prin implantație de ioni.

JEFIMOV, J. V., GLASOV, M. W. și VORONOVA, L. I., Chem. Tech. (Leipzig). 38, nr. 2, febr. 1986, p. 72—76. E. B.

Cu privire la starea platinei fin dispersate în catalizatori industriali de platină-suport. II. Sînt discutate rezultatele obținute la studiul stării platinei în catalizatori industriali de platină pe suport, în special în ceea ce privește dispersitatea metalului. În timp ce dispersitatea platinei poate fi determinată cu suficientă exactitate prin tehnici, ca adsorbția selectivă de gaze, metode de difracție de raze Y și microscopie electronică, pentru înțelegerea reacțiilor între componentele metalice și suport sînt necesare studii în plus. Starea platinei pe suportul de catalizator nu trebuie să fie considerată statică, ca structura fixată, ci dinamică. Deși platina, ca metal nobil, în stare compactă s-a dovedit a fi inertă față de mulți agenți chimici, în stare fin divizată, ea este foarte reactivă. Un catalizator de reformare atinge activitatea lui completă numai după o formare optimă. Astfel, tratamentul termic al unui catalizator, înainte de reducere, influențează formarea suprafeței, cît și activitatea de dehidrociclizare și de dihidrogenare. Cu creșterea temperaturii pînă la circa 500°C se intensifică interacțiunea între compusul de Pt îmbibat și suport, din care cauză, la reducerea următoare, este oprimată o cristalizare a platinei și favorizată formarea unei faze de Pt foarte dispersă. Prin cercetări combinate de reducere programată de temperatură, în UV, vizibil și cu raze X, au putut fi identificate mai multe specii cu și fără clor, a căror totalitate apare sub formă de „platină solubilă". Pentru realizarea unei dispersități optime a platinei, pe lîngă concentrația soluției de îmbibare și suprafața suportului, rol decisiv revine interacțiunii platină-suport. Tăria interacțiunii specifice între compusul de platină și suport condiționează caracteristica repartiției componentelor active în matricea de suport.

SPINDLER, H., SCHÖDEL, R. și RICHTER, K., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 2, febr. 1986, p. 72—76. E. B.

Sisteme Pd/SiO_2-AlPO_4. Influența variabilelor de preparare asupra activităților catalitice. S-a studiat hidrogenarea în fază lichidă a ciclohexenului pe o serie de catalizatori de paladiu suporți pe diverse sisteme de SiO_2-AlPO_4 (utilizînd o concentrație de 2,47 M, metanolul, ca solvent, o presiune inițială de hidrogen de 5 bar și o temperatură de reacție de 300 K). Studiul a fost realizat ca model pentru determinarea condițiilor corespunzătoare pentru prepararea acestor catalizatori. S-a studiat de asemenea influența altor factori cum sînt natura suportului, natura precursorului metalului, calcinările anterioare ale precursorului, adiția hidroxizilor alcalini și natura agenților de reducere a catalizatorului asupra activității catalitice a diverselor sisteme catalitice pe bază de paladiu.

ALBA, A., ARAMENDIA, M. A. Can. J. Chem., 63, nr. 12, dec. 1985, p. 3471—3477. T. S.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza prin injecție în flux a cobaltului (II) prin oxidări catalitice aplicate la stilbazo și violet de pirocatechină. Întrucît unii ioni de metale tranziționale, în special cele cu diferite stări de oxidare, catalizează reacții de oxidare a unor arilamine, fenoli sau coloranți, se cunosc metode catalitice oxidative care permit analiza de urme de ioni de metale tranziționale. Autorii au studiat oxidări catalitice la zece coloranți organici cu grupe funcționale hidroxil sau amino aromatice, în prezență de ioni de cobalt (II), cupru (II) și vanadiu (V). Dintre coloranții investigați, pentru oxidarea și decolorarea metalelor menționate s-au dovedit eficace șase: stilbazo, roșul de pirogalol, albastrul Evans, purpura de *m*-creol, roșul de crezol și violetul de pirocatechină. Pentru determinarea urmelor de cobalt (II), deosebit de promițătoare s-au dovedit stilbazo (sarea de diamoniu a acidului 4,4′-bis(3,4-dihidroxifenilazo)stilben-2,2′-disulfonic) și violetul de pirocatechină (acidul 3,3′4′-trihidroxifucson-2′′-sulfonic). Pentru stabilirea condițiilor optime de analiză cu acești doi coloranți organici a fost folosită o tehnică de analiză cu injectare în flux, care permite un control strict al condițiilor de reacție, ca: amestecarea reactanților la o vitează fixată, durata reacției,

şi temperatura reactantului. Au fost urmărite interferenţele unor ioni străini. Devierea standard relativă pentru analize de 60 ppb cobalt cu stilbazo este 0,7%, iar pentru analize de 25 ppb cobalt cu violet de pirocatechină este 0,5%, în ambele cazuri realizîndu-se o viteză de analiză de 60 probe/h.

DEGUCHI, T., HIGASHI, A. şi SANEMASA, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 295—300. E. B.

Modificarea prin iradiere a catalizatorilor de vanadiu utilizaţi pentru oxidarea antracenului. S-a cercetat efectul iradierii asupra activităţii catalizatorilor din sistemul $V_2O_5-KOH-K_2SO_4-MnSO_4$ pe suport de Al_2O_3 sau SiO_2, utilizaţi în procesul de oxidare a antracenului pînă la 9,10-antrachinonă. S-a stabilit că în urma iradierii cu radiaţia γ, selectivitatea catalizatorului, la temperatura de oxidare de 340—400°C, creşte simţitor, randamentul de formare a 9,10-antrachinonei fiind de minimum 90%.

NOREK, J., VYMETAL, J., MUCKA, M. ş.a., Chem. Prům, **35**(60), nr. **12**, dec. 1985, p. 627—629. G. G.

Determinarea ionometrică a clorului în apele de recirculaţie şi reziduale. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare ionometrică selectivă a clorului în apele de recirculaţie şi reziduale din industria minieră, ape care conţin pe lîngă clor şi ioni de sulfură, tiosulfat şi agenţi de flotaţie. Analiza probelor de apă se face înlăturînd influenţa ionilor de sulfură şi tiosulfat prin oxidare cu apă oxigenată la $pH=6,5-7,5$ urmată de titrare ionometrică, în prezenţa unui electrod de clor şi a unei membrane solide, selective pentru ionii de clor. Metoda permite determinarea clorului în apele de la flotaţie pînă la o limită inferioară de 0,5 mg/l.

BEBEŞKO, G. I., RADCENKO, A. F., DMITRIEVA, M. A., ş.a., J. Analit. Him., **41**, nr. 3, mart. 1986, p. 494—497. G. G.

Determinarea oxidimetrică a titanului (II, III) în prezenţa ionilor fluor. Determinarea ionilor Ti^{2+} şi Ti^{3+}, în amestec de $TiCl_4$, se face uzual titrimetric, folosind drept oxidant soluţii apoase de Fe^{3+}, iar drept indicator — ionii de rodanură. Deoarece determinarea este deranjată de prezenţa ionilor de fluor, s-a pus la punct o modificare a metodei uzuale (care constă în esenţă în scurtarea duratei de prezenţă concomitentă în soluţie a ionilor de F^- şi Ti^{3+}), prin care se elimină neajunsurile metodei uzuale. Se dă metoda de lucru, care este caracterizată printr-o bună precizie.

NABIVANEŢ, B. I., MATIAŞEV, V. G., CERNAIA, N. V., ş.a., J. Analit, Him., **41**, nr. 3, mart. 1986, p. 458—461. G. G.

Determinarea pe bază de chemoluminescenţă a urmelor de fier în apă. În vederea determinării fierului în ape de provenienţă diferită (ape de mină, ape arteziene, ape deionizate, ş.a.), s-a folosit o nouă metodă chemoluminescenţă, bazată pe reacţia de oxidare catalitică sub acţiunea Fe^{2+} sau Fe^{3+} a luminolului (hidrazidei 3-aminoftalice). Reacţia de chemoluminescenţă se realizează în sistemul: luminol—Fe—dietilentriamină (sau trietilentetramină) —apă oxigenată. Limita inferioară a determinării este de $1,3\cdot10^{-3}$ μgFe/ml, la un volum al probei analizate de 3 ml. Intensitatea chemoluminescenţei se determină cu ajutorul unui spetrofotometru.

PILIPENKO, A. T., TERLEŢKAIA, A. V. şi BOGOSLOVSKAIA, T. A., J. Analit. Him., **41**, nr. 3, mart. 1986, p. 498—501. G. G.

Evaluarea aplicabilităţii spectrometrului de absorbţie atomică AAS 1 N, a fotometrului cu flacără FLAPHO 4, a schimbătorului automat de probe P100 şi a înregistratorului K 201 de la VEB CARL ZEISS JENA pentru pulverizarea discretă în flacără. În articol se examinează pulverizarea discretă a probei în flacără, un procedeu pentru introducerea probei în spectrometria de emisie în flacără şi de absorbţie atomică, utilizînd aparatul comercial VEB Carl Zeiss Jena. Injectarea unor volume mici de soluţie, de cîte 100 μL, poate fi realizată manual, cu o cupă de microeşantionare modificată, din Teflon, sau automat, printr-un sistem indicat de schimbare a probelor. Se discută parametrii legaţi de exploatarea acestui sistem comercial, incluzînd volumul injectat, volatilizarea, transferul, lungimea tubului de plastic, tipul capului de arzător şi se stabilesc condiţiile de lucru optime. Utilitatea metodei şi a aparaturii este demonstrată prin determinarea directă a Cu, Fe şi Zn în sarea gemă şi saramură.

MATUSIEWICZ, H., Acta Chim Hung., **120**, nr. 4, dec. 1985, p. 291—301, A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Caracteristicile structurale şi de porozitate ale probelor de $Ni-Al_2O_3$ obţinute prin condensarea în vid la 1170 K. Probele din sistemul $Ni-Al_2O_3$ cu un conţinut de oxid de aluminiu cuprins între 0,88 şi 34,0 % greut., s-au obţinut prin volatilizarea directă, separată, a Ni şi Al_2O_3 sub efectul unui jet de electroni, urmată de condensarea vaporilor în vid, la o temperatură a suportului de 1170 K. S-a stabilit că în toate probele, Al_2O_3 apare în formă de dispersie înaintată. Proporţional cu creşterea conţinutului de Al_2O_3, se măreşte porozitatea probelor şi se constată o creştere a parametrului celulei elementare a nichelului. Au fost deduse ecuaţiile care descriu repartiţia porilor în mostrele cu conţinut variabil de Al_2O_3.

BATALIM, G. I. şi KOCETOV, G. M., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 3, mart. 1986, p. 431—433. G. G.

Cercetarea proprietăţilor tetramerului ciclic al nitrurii de sulf. În ultima perioadă, nitrurile de sulf, în special dimerul ciclic, tetramerul şi polimerul, sînt cercetate intens, servind drept compuşi de bază pentru producerea unui sortiment larg de dielectrice şi de compuşi supraconductibili. S-a cercetat, prin diferite metode fizicochimice, procesul de descompunere a tetramerului ciclic al nitrurii de sulf şi s-au determinat pentru întîia oară valorile efectelor termice ale transformărilor pe care le suferă acest compus în urma încălzirii în atmosferă de azot la temperatura de 600°C. S-a determinat de asemenea natura procesului de fragmentare a tetramerului sub efectul unui jet de electroni şi s-a elaborat schema procesului de descompunere.

SPIŢÎN, V. I., KOLLI, I. D. şi ORLOVA, E. M., J. Neorg. Him., **31**, nr. 2. febr. 1986, p. 291—295. G. G.

Sinteza compusului Co_2SnO_4. Compusul Co_2SnO_4 prezintă o serie de proprietăţi valoroase, fiind utilizat pentru producerea materialelor ce intră în compoziţia unor electrozi nedestructibili. Sinteza compusului s-a realizat prin procedee ceramice, prin calcinarea la temperatura de 1200°C a unui amestec stoichiometric de Co_3O_4 şi SnO_2 şi, de asemenea, prin evaporarea unor soluţii avînd un conţinut corespunzător de ioni de cobalt şi de staniu, urmată de calcinarea reziduului uscat pînă la temperatura de 1050°C. Parametrul celulei cubice elementare a compusului sintetizat este $a=8,650\pm0,001$Å.

GHETIMAN, E. I., MARCENKO, V. I. şi ŞUB, D. M., J. Neorg. Him., 31. nr. 3, mart. 1986, p. 576—579. G. G.

Separarea staniului din soluţii clorhidrice. La prelucrarea pirometalurgică a unor minereuri sărace în staniu cu cocs, $CaCl_2$ şi aer, la circa 800°C, rezultă un reziduu şi halogenuri volatile ale unor metale, care sînt absorbite cu soluţii 1—4 M de HCl. S-a cercetat separarea staniului, respectiv separarea soluţiei de săruri complexe de metale, aplicînd o extracţie cu solvent. Ca agent de extracţie s-au folosit amestecuri de tributilfosfat, metilizobutilcetonă, 1,2-dicloretan şi ciclohexanonă cu *n*-octanol, cît şi amestecuri de amine din industria chimică din R.D.G. în solvenţi organici. În condiţii identice de extracţie (condiţii standard: $T=20$°C, timp de contact=5 min, raport de faze=1:1) a fost stabilită extracţia procentuală de metal în dependenţă de concentraţia de ioni de clor (2,5—5,5 mol. l^{-1}), alegîndu-se o concentraţie cît se poate de mare de sare aminică, folosită drept schimbător de ioni pentru extracţia ionilor de metal din soluţii clorhidrice. S-a lucrat cu soluţii de metale, pure, şi soluţii-model care conţin concomitent mai multe metale (soluţia-model I — Sn, Sb, Bi, Zn; soluţia-model II — Pb, Fe(II), As(III)).

SCHADE, W., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 2, febr. 1986, p. 80—82. E. B.

Dezaluminarea mordenitului natural. Pornind de la roci naturale de sedimentare, cu conținut de mordenit, se poate obține, prin tratamente acide și hidrotermale cunoscute, un produs dezaluminat, care — abstracție făcînd de materialele însoțitoare — poate fi considerat un SiO_2 cu structură mordenitică. Acest produs este identic cu produsele ce se pot obține din mordenitul sintetic, prin procedee similare, însă metoda de obținere a lui reclamă un ciclu în plus de tratare acidă/tratare cu abur.

BORBÉLY, G., BELENYKAJA, I. M. și BEYER, H. K., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 1, ian. 1986, p. 1—6. A. W.

Complecși cu mercur ai compușilor care conțin grupe amino. Unii dintre compușii care conțin grupe amino au fost cianoetilați utilizînd Triton B drept catalizator, în prezența acidului acetic glacial, pentru a obține un derivat al propionitrilului. Complecșii acestor compuși au fost preparați cu clorură mercurică. Estimarea cantitativă a mercurului, spectroscopia în IR, microanaliza și măsurătorile de conductanță în nitrobenzen arată că raportul metal:ligand este 1:2 și complecșii sînt de tip neelectrolit, avînd formula generală HgL_2Cl_2, în care L=ligand.

SUBRAMANIAN, L. M. și MISRA, G. S., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 7, iul., 1985, p. 492—493. T. S.

Stoichiometria, structura și stabilitatea termică a bis-(salicilato)-diaqua-complecșilor ionilor bivalenți de metale Reacția ionului de salicilat cu VO(II). Cu(II). Ni(II). Co(II). Fe(II). Mn(II) și Zn(II) a dat bis-(salicilato)-diaqua-complecșii acestor ioni. Structura complecșilor a fost stabilită prin analiză elementară și spectre în IR. Descompunerea complecșilor a fost studiată prin tehnici de TG, DTG și DTA. Procesul de descompunere a constat din trei trepte: eliminarea a două molecule de apă urmată de descompunerea succesivă a complexului deshidratat, produsul final fiind oxidul de metal. Stabilitatea termică a salicilaților de metale descrește în ordinea următoare: VO(II) > Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Fe(II) > Mn(II).

KHADIKAR, P. V., ALI, S. M., FAROOQIE, M. A. și HEDA, B., Acta Chim. Hung., 120, nr. 3, noiem. 1985, p. 209—218. A. W.

Studii pe unii derivați ai chinolinei. II. Spectrele în infraroșul îndepărtat ale complecșilor cu halogenură și pseudohalogenură de metal(II) ai 4-metilchinolinei. Au fost preparați și caracterizați complecși de tip $M(4\text{-}MeO)_2X_2$ și $M(4\text{-}MeO)X_2$, unde 4-MeO este 4-metilchinolină, M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd și Hg, iar X=Cl, Br, I, SCN, OCN, N_3 și NO_3. Stereochimia acestor complecși a fost dedusă din spectrele electronice, proprietățile magnetice și frecvențele de absorbție în IR ale grupelor de pseudohalogenură. Frecvențele vibrației de întindere a legăturilor metal-halogen și metal-azot au fost atribuite și discutate în legătură cu structurile complecșilor.

GOHER, M. A.-R. S. și HAFEZ, A. K., Acta Chem Hung., 120, nr. 4, dec. 1985, p. 251—260. A. W.

Constante de formare pentru complecși organo-metalici (Al^{3+}-Fe^{3+}). Făcînd apel la titrarea potențiometrică, s-a studiat posibilitatea de formare a complecșilor organo-metal-fosfat (O—M—P) în soluții apoase. Soluțiile care formează acești complecși conțin ioni Al^{3+} sau Fe^{3+}, acizi organici (acizi salicilici, acid ftalic, acid oxalic sau acid citric) și ioni fosfat. Titrările s-au realizat la 25°C, în atmosferă de azot, la o tărie ionică de 0,2 M de KCl și pe un domeniu de *p*H de (aproximativ) 2—4,5, în care nu se produce precipitare. Calibrarea perechii de electrozi (electrod de sticlă și electrod de calomel) și determinarea constantelor de formare sînt ușurate prin analiza curbelor cu programele pe calculator ACBA și MINIQUAD. Rezultatele sugerează formarea rapidă a complecșilor O—M—P și descreșterea capacității acizilor organici selectați pentru formarea complecșilor ternari cu ioni Al^{3+} și ioni fosfat în ordinea: salicilat > citrat > oxalat > fosfat.

ARP, P. A. și MEYER, W. L., Can. J. Chem., 63, nr. 12, dec. 1985, p. 3357—3366. T. S.

SUBSTANȚE PURE

Sinteza și unele proprietăți ale monocristalelor de $Ba_3LaNb_3O_{12}$. S-au cercetat sinteza și unele proprietăți fizico-chimice ale monocristalelor de compoziția $Ba_3LnNb_3O_{12}$, în care Ln=element al pămînturilor rare. Au fost obținute monocristalele transparente ale unor compuși, în care Ln=La, Pr, Nd. Sinteza s-a efectuat prin amestecarea cantităților stoichiometrice de $BaCO_3$, Ln_2O_3 și Nb_2O_5, presare la 6 MPa și recoacere timp de 50 ore la 1470 K, urmată de măcinare și o nouă recoacere la 1620 K, timp de 60 ore. S-au determinat proprietățile optice ale monocristalelor sintetizate.

ANTONOV, V. A., ARSENIEV, P. A., BAGDASAROV, H. S., ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 3, mart. 1986, p. 466—470. G. G.

Influența procesului de recoacere în hidrogen asupra proprietăților cristalelor de PbTe. În decursul procesului de recoacere a cristalelor de PbTe în atmosferă de hidrogen, la temperaturi de 870—1000 K, s-a constatat o variație a proprietăților lor semiconductoare în apropiere de suprafața cristalelor. Acest proces poate provoca o deplasare a zonei de trecere *p—n* în decursul creșterii epitaxiale a peliculelor de PbTe în atmosferă de hidrogen și constituie cauza îmbătrînirii unor aparate, construite cu pelicule semiconductoare de tipul arătat.

BATUKOVA, L. M., ZVONKOV, B. N., KARPOVICI, I. A. și OVSEȚINA, A. E., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 3, mart. 1986, p. 407—409. G. G.

Variația compoziției cristalelor de seleniură de zinc în timpul topirii zonare. S-a constatat variația compoziției cristalelor de ZnSe în timpul procesului de topire zonară, în atmosferă de argon. Au fost deduse ecuațiile care descriu variația concentrației componentelor de bază ale cristalelor (Zn și Se), în special în cazul recristalizării aliajelor cu compoziția/nestoichiometrică. Cu ajutorul ecuațiilor obținute se poate calcula anticipat abaterea de la stoichiometrie a aliajelor prelucrate și se pot stabili condițiile tehnologice necesare pentru producerea unor monocristale cu o compoziție dorită.

KOLESNIKOV, N. N., KULAKOV, M. P. și FADEEV, A. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 3, mart. 1986, p. 395—398. G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteze asimetrice cu ajutorul unor complecși chirali de ruteniu. XII. Hidrogenarea unor precursori de aminoacizi. Hidrogenarea unor substraturi prochirale în prezență de catalizatori chirali este o metodă atrăgătoare pentru sinteza unor aminoacizi optic activi. Diferiți complecși de metale tranziționale, substituiți cu liganzi chirali, mai ales derivați ai rodiului, s-au dovedit eficace drept catalizatori la sinteza asimetrică de aminoacizi. Ținînd seamă de deosebita activitate catalitică la hidrogenarea dublei legături carbon-carbon și carbon-oxigen, manifestată de unii derivați de hidrido-ruteniu-carbonil „cluster" substituiți cu fosfină și de ruteniu — carbonil-carboxilați conținînd legături metal-metal, autorii au cercetat activitatea unor compuși de acest tip drept catalizatori la reducerea de precursori ai unor aminoacizi chirali. Au fost aleși drept complecși de ruteniu $H_4Ru_4(CO)_8$ [(−)−DIOP]$_2$ și $Ru_4(CO)_8$ [OOC$(CH_2)_m$COO]$_2$ (−)−$DIOP_2$ (m=2, 3), iar drept substraturi s-au folosit acidul (*Z*)-acetamidoacrilic, acidul (*Z*)-2-acetamidocinamic și (*Z*)-2-acetamidocinamatul de metil. Rezultatele obținute la hidrogenarea acelorași substraturi au dovedit că ruteniu-carbonil-carboxilații sînt mai activi, puritatea optică a produselor realizate ajungînd la circa 26%. Complecșii de ruteniu-carbonil-carboxilați ai diferiților acizi conduc la diferite randamente și purități optice ale produselor de hidrogenare a celor doi acizi testați: acidul (*Z*)-2-acetamidocinamic și

acidul (*Z*)-acetamidoacrilic. Viteza mai mare de hidrogenare a substraturilor avînd grupa carboxil liberă ar putea fi atribuită capacităţii mai mari a acestor compuşi de a forma noi specii carboxilate mai active.

PIACENTI, F., FREDIANI, P., MATTEOLI, U., MENCHI, G. şi BIANCHI, M., Chim. Ind. (Milano), **68**, nr. 1—2, ian.-febr. 1986, p. 53—55.

E. B.

Oxidarea, catalizată de ceriu sau ruteniu a alcoolilor la compuşi carbonilici cu ajutorul bromatului de sodiu. Spre deosebire de diferitele proceduri folosind oxidanţi organici pentru oxidarea alcoolilor la compuşi carbonilici, în prezenţă de catalizatori din metale tranziţionale, există numai puţine metode eficiente care folosesc oxidanţi anorganici, datorită insolubilităţii acestora în solvenţi organici. În articol sînt prezentate două metode care folosesc drept oxidant bromatul de sodiu: oxidare selectivă a alcoolilor secundari, în prezenţă de alcooli primari, catalizată de azotatul de ceriu (IV) şi amoniu sau sulfatul de ceriu (IV); oxidarea compuşilor hidroxilici la compuşi carbonilici catalizată de clorura de ruteniu (III). În toate cazurile, compuşii carbonilici au rezultat cu randamente variind între bune şi excelente.

KANEMETO, S., TOMIOKA, H., OSHIMA, K. şi NOZAKI, H., Bull., Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 105—108.

E. B.

Oxidarea alchenelor cu permanganat de metiltributilamoniu. Pe baza unui studiu al reducerii permanganatului de metiltributilamoniu de către un mare număr de alchene în clorură de metilen s-au putut elimina incertitudinea privind natura produselor anorganice obţinute. S-a precizat că există dioxid de mangan în stare coloidală şi nu un diester ciclic al manganului (V), aşa cum se sugerase anterior. Acest produs este stabilizat în soluţii de clorură de metilen prin absorbţia alchenei, care diminuează polaritatea la interfaţa solventului. Solubilitatea coloidului este astfel funcţie atît de concentraţia cît şi de natura alchenei. Într-un singur caz, care nu este tipic şi în care sînt prezenţi compuşi acizi, produsul este redus mai departe la mangan(III).

JOAQUIN, F.P-B şi LEE, G. D., Can. J. Chem., **63**, nr. 12, dec. 1985, p. 3545—3550.

T. S.

Derivaţi ai N-aciltioureei — extractanţi eficienţi pentru extracţia lichid — lichid de ioni metalici. Derivaţii din titlu s-au dovedit a fi agenţi de extracţie eficace pentru metale neferoase şi mobile. Acest fapt este condiţionat înainte de toate de aranjamentul favorabil din punct de vedere structural al atomilor de liganzi pentru constantele de disociere şi de stabilitate a complecşilor, avantajoase extracţiei lichid-lichid. La aceasta se adaugă proprietăţi fizico-chimice indicate, ca solubilitate şi stabilitate, cît şi o sinteză simplă, care decurge cu randamente ridicate. Echilibrele de extracţie au fost analizate pentru o serie de ioni metalici şi s-au stabilit condiţii de separare avantajoase pentru elemente, respectiv grupe de elemente interesante. Prin varierea substituenţilor din complexanţi. alegerea diluantului organic, a *p*H-ului, a compoziţiei soluţiei apoase iniţiale se pot rezolva probleme dintre cele mai felurite. Exemple de soluţionare a unor probleme intervenite în practică, de purificare şi separare oferă purificarea avansată a soluţiilor de săruri de cupru şi zinc, cît şi îndepărtarea mercurului din apele reziduale. Separările de cobalt—nichel, zinc—cadmiu şi extracţia metalelor nobile prin utilizarea derivaţilor de N-aciltiouree apar ca procedee cu perspectivă. În afara celor menţionate, derivaţii amintiţi se pretează şi ca suporţi pentru procese cu membrane lichide şi ca grupe chelatice de ancorare pentru schimbători de ioni.

MÜHL, P., GLOE, K., DIETZE, F., HOYER, E. şi BEYER, L., Z. Chem. **26**, nr. 3, mart. 1986, p. 81—94.

A. W.

Studii cu privire la fibre schimbătoare de ioni bazate pe polistiren. V. Imobilizarea unor celule de microorganisme prin adsorbţie pe un nou schimbător de anioni sub formă de fibre. Într-o lucrare anterioară, autorii au arătat că noua fibră schimbătoare de ioni, IONEX, poate fi folosită ca suport pentru imobilizarea unor enzime, ca invertaza şi glucozoizomeraza. Întrucît fibra schimbătoare de ioni manifestă o bună capacitate pentru adsorbţia unor substanţe ionice macromoleculare, atribuite unei arii mari a suprafeţei, s-a investigat folosirea posibilă a fibrei schimbătoare de ioni ca suport pentru imobilizarea unor celule de microorganisme prin adsorbţie pe fibra IONEX. S-a constatat că celule de microorganisme, ca drojdii, bacterii şi actinimicete, sînt adsorbite de fibre prin forţe electrostatice, capacitatea de adsorbţie a fibrei fiind cu atît mai mare cu cît capacitatea de reţinere a apei de către fibre este mai mare şi cu cît aria suprafeţei acestora este mai mare. Comportarea la adsorbţie şi desorbţie depinde de tipul microorganismelor şi, de asemenea, de bazicitatea fibrelor schimbătoare de anioni. Imobilizarea celulelor de microorganisme prin adsorbţie pe fibre imprimă o înaltă activitate enzimelor.

YOSHIOKA, T. şi SHIMAMURA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1986, p. 77—81.

E. B.

Punctul de gel în polimerizarea în etape polifuncţionale: o extindere a unui model clasic. Şi astăzi, printre interpretările teoretice ale formării de gel în polimerizarea în etape polifuncţionale, interpretările lui Flory şi lui Stockmayer s-au dovedit a fi cele mai sigure pentru serii largi de sisteme de polimerizare. Deşi nu există dificultate la aplicarea ecuaţiei lui Stockmayer pentru conversia la punctul de gel, în literatura curentă apar anumite dubii cu privire la aplicarea modelului lui Flory la sisteme complexe, chiar presupunînd absenţa unor reacţii intramoleculare şi reactivitatea egală a grupelor funcţionale de acelaşi tip. În plus, mulţi autori par să considere cele două teorii ca fiind identice, neţinînd seamă de faptul că numai pentru sisteme simple rezultatul este acelaşi. În articol este prezentată o nouă expresie pentru conversiile de reacţie la punctul de gel la polimerizarea în etape polifuncţionale, extinzînd modelul lui Flory la un sistem mai general, cu menţinerea premiselor privind reactivitatea egală a grupelor funcţionale de acelaşi tip şi absenţa reacţiilor intramoleculare. Expresia pentru conversii critice obţinută de autor diferă de cea dedusă de Stockmayer pentru acelaşi sistem şi cu aceleaşi premise: ea coincide cu aceasta numai cînd sînt prezente unităţi polifuncţionale de acelaşi tip. Diferenţele observate în cazul general trebuie să fie atribuite diferenţei între punctele de pornire ale celor două teorii. Valorile conversiilor calculate cu ecuaţia de tip Flory sînt în bună concordanţă cu datele experimentale indicate în literatură pentru sisteme complexe.

MUNARI, A., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 12, dec. 1985, p. 694—698.

E. B.

Dezacetilarea aspirinei. În soluţii apoase bazice, dezacetilarea aspirinei este uşurată de α- şi β-ciclodextrine. Pe baza cineticii de saturare, s-au putut stabili valorile constantelor de disociere (K_d) ale compuşilor anionici aspirină/ciclodextrină, şi anume 12 mM (α-CD) şi 20 mM (β-CD). La *p*H=12,25, constantele de viteză limită pentru dezacetilare sînt de 14 ori (α−CD) şi respectiv, de 7 ori (β−CD) mai mari decît cele observate în mediu de reacţie în absenţa acestora. Pentru anionul 4-cloraspirină (K_d=3,8 mM) dezacetilarea indusă de α−CD este de 240 ori mai rapidă decît cea observată în mediu, în timp ce în 5-cloraspirină efectul observat este foarte mic. Rezultatele sînt discutate în termenii unui model derivat din cel propus de Bender şi colaboratori (1967).

TEE, O. S. şi TAKASAKI, B. K., Can. J. Chem., **63**, nr. 12, dec. 1985, p, 3540—3544.

T. S.

INGINERIE CHIMICĂ

Simularea dinamică a unor procese chimice complexe. Efectele cuplărilor energetice şi materiale între diferitele trepte ale unui proces asupra comportării dinamice a instalaţiei necesită existenţa unui sistem de program care este în stare să simuleze dinamic conclucrarea

diferitelor trepte ale procesului. În articol sînt discutate diferite aspecte cu privire la un model dinamic pentru instalaţii: structura modelului, modelarea elementelor fundamentale şi forma matematică a modelului. Pentru realizarea unui simulator pentru simularea dinamică a unor procese complexe de inginerie chimică sînt necesare alegerea unor strategii de simulare dintre cele două forme fundamental diferite (simularea modulară secvenţială şi simularea prin relaţii orientată în paralel), alegerea unor procedee numerice de rezolvare, disponibilitatea unor cuprinzătoare biblioteci de modele şi bănci de date, precum şi cunoaşterea cerinţelor beneficiarului în vederea specificizării unor probleme de simulare. Este prezentată concepţia sistemului de program DIVA (dezvoltat de Institutul pentru dinamica sistemelor şi tehnica reglării din Stuttgart, R.F.G.). Pentru demonstrarea unui simulator, este cercetată comportarea dinamică a unei instalaţii pentru fabricarea formaldehidei.

GILLES, E. D., HOLL, P. şi MARQUARDT, W., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 4, apr. 1986, p. 268—278.

E. B.

Ingineria de reacţie la procedee industrială sub înaltă presiune. În prima parte a articolului se face un scurt istoric al dezvoltării chimiei industriale sub înaltă presiune, şi sînt menţionate tendinţele care s-au desprins în decursul anilor, aspecte economice şi domenii de aplicare în perspectivă. Se arată că îndelunga cercetare a catalizatorilor a condus la catalizatori care permit desfăşurarea unor procese chimice la presiuni şi temperaturi mult mai scăzute decît în procedeele iniţiale. Corelaţiile între etapa de presiune şi costurile de producţie dependente de presiune sînt forţa motoare pentru străduinţele industriei chimice să înlocuiască procedee sub presiune înaltă prin procedee sub presiune joasă. Există exemple de realizări recente în acest sens. Se aşteaptă ca în viitor, majoritatea proceselor industriale sub înaltă presiune vor lucra sub 300 bar, multe chiar între 100 şi 200 bar. În partea a doua a lucrării sînt considerate limitele actuale pentru pompe, compresoare şi reactoare sub presiuni înalte. Sînt prezentate reactoare pentru presiuni înalte realizate de diferite firme, probleme legate de construcţie, materiale şi coroziune — ţinînd seama că cei trei parametri esenţiali ai procesului la care sînt expuse reactoarele pentru presiuni ridicate sînt presiunea, temperatura şi mediul —, precum şi cîteva soluţii constructive pentru căptuşeli.

MAIER, S. şi MÜLLER, F.-J., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 4, april. 1986, p. 287—296.

E. B.

Principalele tendinţe industriale în procesul de cristalizare. Se analizează trei aspecte fundamentale care s-au reflectat în ultimii ani asupra cercetării procedeelor industriale de cristalizare: 1) modificările care au intervenit în industria chimică; 2) domeniile cele mai actuale ale procesului de cristalizare propriu-zis; 3) transpunerea procedeelor de cristalizare în domenii noi ale tehnologiei chimice. Se prezintă stadiul celor mai noi realizări industriale în domeniul cristalizării.

GARSIDE, J., Chem. Prum., 36(61), nr. 1, ian. 1986, p. 33—37.

G. G.

Extracţia reactivă. După o prezentare a extracţiei reactive şi a clasificării ei după diferite puncte de vedere, autorii se opresc asupra extracţiei compuşilor organici. Pentru ca problemele care apar la extracţia reactivă să fie prezentate exemplificativ, este discutată detailat extracţia reactivă a acidului salicilic cu o amină secundară (Amberlite LA-2) şi NaOH. Au fost investigate constantele de echilibru, coeficienţii de transfer de masă determinaţi în celule cu agitare şi pe picături fixe, suspendate liber şi pulsate, ca şi coeficienţii de transfer de masă pentru fazele în parte. Influenţa mărimii picăturilor, concentraţiei solutului, valorii *p*H-ului şi a stării de dinamică a fluidului a picăturii asupra acestor coeficienţi a fost discutată şi comparată cu concepţii modelare de transfer de masă. Se consideră că în viitor, extracţia reactivă va creşte în importanţă, ţinînd seamă de următoarele motive: capacitatea fazei acceptante poate fi mult mărită printr-o reacţie introdusă; viteza procesului de extracţie poate fi apreciabil crescută printr-o asemenea reacţie; selectivitatea procesului de separare poate fi mult îmbunătăţită prin folosirea unui adecvat generator de complex; devin posibile procese de separare care nu au putut fi efectuate, de exemplu datorită insolubilităţii în faza organică a compusului care trebuie separat.

SCHÜGERL, K., HÄNSEL, R., SCHLICHTING, E. şi HALWACHS, W., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 4, april. 1986, p. 308—312.

E. B.

Aplicarea unor agenţi de floculare la separarea mecanică a lichidelor. Separarea mecanică a unor lichide din ape turbure sau nămoluri este mult influenţată de mărimea şi densitatea particulelor suspendate. Pentru a uşura separarea, se adaugă agenţi de floculare. Ei unesc solidele fine, suspendate, în aglomerate, îmbunătăţesc efectul de separare şi accelerează procesul de separare. În timp ce primii agenţi de floculare au fost bazate pe produse naturale sau modificate (celuloză, amidon, clei etc.), astăzi se folosesc, practic, numai polimeri organici de sinteză solubili în apă, cu mase moleculare în jur de 10^6 g/mol. Dacă la structura catenelor polimere participă şi monomeri cu sarcină, se vorbeşte de polielectroliţi. Clasificarea agenţilor de floculare se face după compoziţie chimică, masă moleculară, caracterul sarcinii şi densitatea sarcinii. O premisă importantă pentru folosirea de agenţi de floculare este prepararea soluţiei de lucru cu conţinut de polimer de 0,05 pînă la 1% în greutate. Pentru descrierea flocularii se apelează la diferite modele, cum sînt: modelele cu formare de punţi prin adsorbţie, cu formare de mozaic de sarcini, cu formare de gel şi cu formare de punţi prin reacţie. Procesul flocularii este format în esenţă din etapele: destabilizare, transport-ciocnire şi separarea flocoanelor. După procedeul de separare se vorbeşte de agenţi de floculare ca auxiliari pentru: sedimentare, de limpezire, de filtrare şi de centrifugare.
Articolul are 60 de referinţe bibliografice.

BURKERT, H. şi HORACEK, H., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 4, april. 1986. p. 279—286.

E. B.

Cu privire la adsorbţia unui amestec de fenol şi *p*-clorfenol din soluţii apoase pe cărbune activ. Întrucît apele reziduale conţin de obicei mai multe componente adsorbabile, studierea absorbţiei unor amestecuri de componente are deosebită importanţă. Autorii au cercetat comportarea la adsorbţie a unui amestec binar, adsorbtiv, de fenol şi *p*-clorfenol, din soluţii apoase, pe cărbune activ, folosind în acest scop trei raporturi diferite de concentraţii ale componentelor amestecului binar. Pentru calcularea curbelor de străpungere a unor asemenea sisteme de două componente a fost propus un model care reprezintă o lărgire a modelului pentru un singur component, folosit de autori la studiul anterior cu privire la cinetica şi dinamica adsorbţiei unor fenoli în parte pe cărbune activ. Principiul fundamental al acestei lărgiri constă în tratarea separată a celor două componente ca nişte sisteme pseudomonocomponente. Astfel, datele de echilibru pentru amestec au fost estimate din izotermele pentru un singur solut, folosind teoria IAS, iar coeficienţii de difuziune au fost calculaţi folosind o corelaţie stabilită din măsurători cinetice în cazul unui singur component. Comparareа duratelor de străpungere calculate şi cele stabilite experimental arată o bună concordanţă , devierea procentuală pentru cele trei cazuri analizate situîndu-se sub 10%. Modelul propus este uşor de mînuit şi se dovedeşte adecvat pentru calcularea aproximativă, în prealabil, a curbelor de străpungere din date de adsorbţie ale componentelor în parte.

WORCH, E. şi TELLO, D., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 2, febr. 1985, p. 77—80.

E. B.

Absorbţia unor amestecuri multicomponente de gaze în coloane cu umplutură. Este discutat profilul de absorbţie, într-o coloană cu umplutură, a unui sistem multicomponent de gaze, dintre care unul este puţin solubil. Acest profil a fost dedus mai ales din forma ecuaţiilor modelului matematic adoptat şi din unele exemple ilustrative de calcul. Este pusă în evidenţă structura matematică a ecuaţiilor amintite, sugerîndu-se o metodă de rezolvare utilă

în prezență de componente puțin solubile, care dau naștere la formarea de puncte de „pinch". Metoda de rezolvare propusă poate fi aplicată în diferite domenii de variații de concentrații. Cele trei cazuri la care procedura descrisă a fost aplicată exemplificativ au fost amestecuri de metan, etan, propan și butan, metanul fiind considerat componentul insolubil. S-a lucrat cu concentrații și în condiții mult diferite între ele. Comportamentul sistemului, pus în evidență prin aceste exemple, s-a dovedit a fi mult mai complex decît cel care ar putea fi dedus prin metode de calcul bazate pe conceptul de etape teoretice.

BANCHETTI, M. și SEBASTIANI, E., Ing. Chim. Ital., **21**, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1985 (supl. la Chim. Ind., **67**, nr. 12, dec. 1985), p. 69—76.

E. B.

Studii cu privire la dinamica unor unități de fracționare. I. Coloane de absorbție sub dinamică liniară. Este relatată aria problemelor unor instalații chimice industriale și echipamentelor din care sînt formate, în toate situațiile cînd profilurile specifice ale unităților sau cerințele de control și reglare sau studiul procedurilor de pornire și de oprire și măsurile care trebuie luate cînd se produc deranjamente, defecțiuni sau accidente cer sau impun studiul întregii instalații sau a diferitelor ei unități, sub condiții dinamice, adică în mod tranzitoriu. Unul din cele trei scopuri ale simulării dinamicii unor unități de proces este studiul tranzițiilor în jurul condițiilor de stare staționară cauzate de perturbații mici ale mărimilor de intrare (dinamica „liniară"). În articol se prezintă rezultatele unui studiu cu privire la dinamica liniară în cazul unei coloane de absorbție cu talere, în contracurent simplu. Adoptarea modelului liniar a impus să se studieze tranziția care are loc în jurul condițiilor de stare staționară și să se adopte o serie de simplificări relative la hidraulica și termodinamica procesului. Cu toate simplificările făcute, modelul liniar adoptat permite distincția între zona activă a talerului și conducta de scurgere, ceea ce este important pentru posibilitatea de evidențiere a unor oscilații autonome ale fracțiilor molare. Liniaritatea modelului permite și obținerea unor soluții analitice ale ecuațiilor, prin transformatorul lui Laplace, precum și evidențierea unor caracteristici semnificative ale ripostei dinamice. Criteriul analitic adoptat este simplu. El are, însă, un domeniu strict limitat de validitate datorită ipotezelor simplificatoare acceptate pentru a se ajunge la un model liniar pentru coloana de absorbție.

BIARDI, G., MEOTTI, C. și ROVAGLIO, M., Ing. Chim. Ital., **21**, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1985 (supl. la Chim. Ind. nr. 12, dec. 1985), p. 59—67.

E. B.

Căderi de presiune în umpluturi structurate. Autorii au stabilit anterior o corelație pentru calculul căderilor de presiune în umpluturi structurate din folii metalice sau împletituri de sîrmă, cu condiția ca gradul de umectare a suprafeței să fie cunoscut. În lucrare este prezentată o altă corelație generală pentru căderea de presiune, ce a fost verificată pentru valori experimentale de curgere prin umpluturi în sistem aer—apă. Relația propusă dă rezultate bune și pentru datele din timpul funcționării unei coloane de distilare la reflux total. Modelul nu este aplicabil în nici unul din cazurile cînd încărcarea pe coloană determină rețineri semnificative de lichid pe coloană.

BRAVO, J. L., ROCHA, J. A. și FAIR, V. R., Hydroc. Process., **65**, nr. 3, mart. 1986, p. 45—49.

T. S.

Modele pentru calcularea unor date de materiale și coloane de fracționare pe exemplul obținerii benzenului din dimetilformamidă. La VEB Hydrierwerk Zeitz (R.D.G.), obținerea benzenului se realizează prin distilarea extractivă cu dimetilformamidă. Pierderile de solvent, mai ales în capul coloanei de distilare extractivă, produc diverse probleme. Au fost efectuate pînă în prezent numeroase calcule pentru modelarea situațiilor în coloana de distilare, dar s-a ținut seamă numai de situațiile în fază lichidă omogenă, ceea ce nu mai corespunde situațiilor în fază lichidă eterogenă, respectiv în prezența apei în coloană și la regenerarea solventului. În articolul prezentat, autorii se ocupă cu descrierea unor sisteme de modele și cu cîteva calcule de coloane cu ajutorul acestor modele. Se arată că descrierea echilibrului lichid—lichid și a echilibrului lichid—vapori, în cazul cînd nu are loc o descompunere a fazei lichide, poate fi stabilită cu suficientă exactitate pentru practică, cu ajutorul relației UNIQUAC sau al relației NRTL, parametrii pentru ambele relații putînd fi determinați din măsurători sau cu ajutorul unor programe care oglindesc bine situațiile în coloană. Complicații intervin cînd în sistemele care trebuie separate sînt prezente cantități apreciabile de apă, care ar putea conduce la o separare pe talerele coloanei. Pentru simplificare s-a recurs la amestecuri-model cu puține componente. Pentru distilarea azeotropă s-a folosit sistemul dimetilformamidă—benzen—apă. Calcularea coloanei a fost efectuată, la cantități variate de apă, cu ajutorul a două programe. Ambele calculări au dat rezultate concordante cu valorile pentru instalația industrială. În continuare a fost modelat sistemul cuaternar dimetilformamidă—benzen—*n*-heptan—apă. Și în acest caz, concordanța dintre rezultatele obținute pe bază de modele și cele experimentale obținute de Röthlin și Steib sînt în bună concordanță pentru calcularea coloanelor de distilare extractivă, cînd se lucrează cu conținuturi de dimetilformamidă mai mici de 10% mol.

HENNIG, R., QUITZSCH, K., LEMPE, D. și GRAS, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 2, febr. 1986, p. 58—61.

E. B.

Un sistem de autoclavă vibratoare destinat reacțiilor catalitice la temperaturi și presiuni ridicate. S-a elaborat un sistem de autoclavă vibratoare. Autoclava constă dintr-o carcasă exterioară masivă din oțel (manta) și un reactor interior cilindric, interșanjabil, din nichel pur. Carcasa permite utilizarea a diferite reactoare interioare, de volume diferite. Vibratorul constă dintr-o platformă cu lagăr dublu, care poate fi adusă în stare de vibrații rapide cu un electromotor special, prin intermediul forței centrifuge. Aceasta asigură o agitare eficientă, necesară pentru reacții catalitice eterogene.

DINH-NGUYÂN, Ng., Fette-Seifen Anstrichmittel, **88**, nr. 2, febr. 1986, p. 65—66.

A. W.

Influența unor modificări constructive a granulatorului asupra producției azotatului de amoniu cu dolomită. Se expun aspectele teoretice privind mecanismul de formare a granulelor în aparatele de granulare. Se prezintă rezultatele unei serii de modificări constructive, în special la sistemul de alimentare cu azotat de amoniu topit, efectuate la un granulator tambur, într-o instalație industrială. Pe baza datelor experimentale s-a efectuat optimizarea procesului de granulare și s-a stabilizat compoziția granulometrică a produsului finit între limite optime (1—4 mm).

BARTOS, V. și WARADZIN, W., Chem. Prům, **36(61)**, nr. 1, ian. 1986, p. 15—20.

G. G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂȘĂMINTE

Cercetarea trifosfaților de amoniu prin metoda spectrală. Trifosfații neutri și acizi de amoniu, obținuți prin amonizarea acidului superfosforic, prezintă interes drept componente de perspectivă ale unor îngrășăminte complexe concentrate. S-au cercetat formele microcristaline ale trifosfatului de amoniu anhidru $(NH_4)_5P_3O_{10}$ ale monohidratului $(NH_4)_5P_3O_{10}\cdot H_2O$ și ale cristalohidratului sării duble $Na(NH_4)_4P_3O_{10}\cdot 4H_2O$. S-a stabilit participarea ionilor NH_4^+ și a moleculelor de apă în procesul de formare a legăturilor de hidrogen. Cercetarea detaliată a proprietăților trifosfaților de amoniu, permite aplicarea unor noi metode de lucru în procesul de fabricare a acestora.

KORJNEV, V. N., PRODAN, E. A., MELNIKOVA, R. I. și MALAȘONOK, I. E., J. Neorg. Him., **31**, nr. 3, mart. 1986, 0. 561—566.

G. G.

Captarea amoniacului nereacţionat în producţia de îngrăşăminte de tipul NPK. S-a elaborat o nouă schemă tehnologică, cu eficienţă mărită, în vederea reducerii la minimum a pierderilor de amoniac care au loc în fabricile de îngrăşăminte complexe, de tipul NPK. Procedeul propus se bazează pe absorbţia NH_3 într-o coloană de absorbţie, în care gazele reziduale sînt tratate cu o soluţie de azotat de amoniu, cu un mic adaos de acid azotic liber. Experimentarea procedeului la scară semiindustrială a confirmat eficienţa procedeului propus.

NOVOTNY, P., Chem. Prům., 36(61), nr. 1, ian. 1986, p. 12—15.

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE. LACURI ŞI VOPSELE

Alegerea procesului pentru instalaţie de metacrilat de metil. Se face o trecere în revistă a obţinerii metacrilatului de metil atît din acetoncianhidrină cît şi prin alte căi aplicate industrial, cum sînt tehnologiile pornind de la etilenă, propenă, izobutenă sau izobutan. În alegerea tehnologiei pentru o instalaţie nouă, disponibilitatea şi preţul materiilor prime au un rol hotărîtor. Prin compararea elementelor economice care intră în structura preţului de cost, singurul proces competitiv cu procesul cel mai frecvent aplicat (pornind de la acetonă şi acid cianhidric) reiese a fi procedeul ce foloseşte ca materie primă izobutanul. Sînt prezentate elemente actuale comerciale şi de marketing, structura şi tendinţa consumatorilor de metacrilat de metil.

PORCELLI, R. V., şi JURAN, B., Hydroc. Process, 65, nr. 3, mart. 1986, p. 37—43.

T. S.

Realizarea treptelor de ridicare la scară a obţinerii acidului metanilic. Dintre treptele tehnologice tradiţionale, utilizate în R. P. Ungaria ale fabricării de acid metanilic, reducerea nitrobenzensulfanatului de sodiu se face într-un proces periodic, prin reacţia Bechamp. În vederea modernizării tehnologiei şi a măririi eficacităţii sale economice, a fost elaborat un procedeu continuu de hidrogenare catalitică, menit să înlocuiască reducerea cu pulbere de fier. Cercetările şi experienţele premergătoare realizării noului procedeu tehnologic, de la experienţele de laborator şi pînă la cele la scară industrială, au fost efectuate în trei trepte de ridicare la scară.

SCHMIDT, F., PELYVA, J. şi SZABADOS, I., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 1, ian. 1986, p. 19—23.

A. W.

Studii asupra posibilităţii de a produce grăsimi din deşeuri alimentare utilizînd microorganisme. II. Proprietăţi fizice şi chimice ale grăsimii produse din diferite ciuperci. Caracteristicile fizice şi chimice ale grăsimilor produse de microorganisme depind de natura microorganismelor, de condiţiile de creştere, de solul nutritiv etc. Utilizarea acestor grăsimi pentru alimentaţia umană şi în industria alimentară este determinată de proprietăţile chimice, fizice şi toxicologice. S-au studiat caracteristicile fizice ale grăsimilor obţinute cu *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium roqueforti* şi *Rhizopus arrhizus*. inclusiv punctul de topire, indicele de refracţie şi greutatea specifică. S-au determinat de asemenea proprietăţile chimice şi valorile caracteristice ale grăsimilor, ca indicele de acid, cifra peroxidică, indicele de saponificare şi indicele de iod. În afară de aceasta, s-au stabilit compoziţia grăsimilor şi compoziţia acizilor graşi.

RAGAB, M., HASSANIEN, F. R., şi EL-MAKHZANQY, A. Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 2, febr. 1986, p. 72—75.

A. W.

Vopsele cu aerosoli. Articolul reprezintă textul unei conferinţe ţinute în faţa unei secţii de specialitate din Anglia. După un scurt istoric, se prezintă avantajele şi dezavantajele aplicării vopselelor prin pulverizare. Sînt schiţate apoi riscurile producerii unor vopsele de culoare dată pentru automobile. Majoritatea vopselelor cu aerosoli sînt formulate pe bază de nitroceluloză sau de răşini acrilice, ambele compoziţii avînd avantajele şi dezavantajele lor. În Anglia se preferă vopselele cu nitroceluloză, iar pe continent, cele cu răşini acrilice. Acestea din urmă au de obicei mai puţine componente. Vopselele cu nitroceluloză conţin unele sau toate componentele de mai jos: nitroceluloză, răşini alchidice, răşini solide, plastifianţi. pigmenţi, diluanţi solizi şi solvenţi; aceştia din urmă se divid în trei grupe: solvenţi adevăraţi, care dizolvă răşinile nitrocelulozice, solvenţi slabi, care îmbunătăţesc puterea de solubilizare a primilor, şi diluanţi, de obicei hidrocarburi aromatice, care sînt dizolvanţi ai răşinilor pe bază de ulei şi solide, Alegerea minuţioasă a solvenţilor este foarte importantă; se indică două exemple în acet sens, reprezentînd cazuri extreme (solvenţi uşor volatili şi solvenţi greu volatili). Se dau indicaţii privind lucrul cu vopselele-aerosoli şi se atrage atenţia asupra unor greşeli posibile, indicîndu-se modul de evitare a lor. În încheiere se apreciază că vopselele nitrocelulozice s-au modificat foarte puţin în ultimii 70 de ani şi că evoluţia lor merge pe linia îmbunătăţirii calităţii şi a securităţii în exploatare, dar nu se întrevede vreo tendinţă de completă înlocuire a lor.

WHATLING, A., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 112, (82), nr. 4, 7 mart. 1986, p. 137—140.

A. W.

O sinteză îmbunătăţită a 3-hidroximetilantipirinei utilizînd antipirină cu material de bază. Iniţial s-a obţinut 3-brommetil-4-bromantipirină (prin refluxarea antipirinei cu N-bromsuccinimidă în tetraclormetan), la care s-a adăugat carbonat de potasiu, iar amestecul de reacţie s-a refluxat şi s-a supus unor operaţii de extragere cu cloroform; după uscare şi evaporare s-a obţinut 3-hidroximetil-4-bromantipirina. Aceasta, se refluxează în tetrahidrofuran cu hidrură de tri-*n*-butilin în prezenţă de azobisizobutironitril drept catalizator. După evaporarea solventului, reziduul a fost tratat cu eter obţinîndu-se astfel 3-hidroximetilantipirina în formă cristalizată. După filtrare, cristalele au fost spălate de cîteva ori cu eter pentru îndepărtarea tuturor urmelor de bromură de tri-*n*-butilin, după care substanţa s-a recristalizat în tetrahidrofuran. Principala îmbunătăţire a sintezei constă în utilizarea hidrurii de tri-*n*-butilin pentru reducerea sistemului de bromură de vinil, ceea ce permite izolarea 3-hidroximetilantipirinei sub formă bazică, în randament aproape cantitativ.

BUIJS, W., VAN MEETEREN-WÄLCHLI, B., BREIMER, D. D. şi VAN DER GEN, A., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 36, nr. 3 mart. 1986, p. 419.

M. M.

Analogi de noradrenalină 2- şi 6-cloruraţi. Benzaldehidele 2- şi 6- clorsubstituite au fost obţinute de la izovanilină şi, respectiv, de la verataldehidă. Benziloxibenzaldehidele au fost obţinute prin intermediul BBr_3, desfacerea eterilor metalici şi benzilarea grupărilor fenolice cu clorură de benzil. S-au preparat eterii cianhidrintrimetil-sililici şi, prin reducere, cu hidrură de litiu şi aluminiu, s-a obţinut 2- şi 6- clorfeniletanolaminele. După sintetizare fenilpropanolaminele s-au purificat prin transformarea sărurilor acidului metansulfonic urmată de recristalizare din metanol—dietileter. Derivaţii de noradrenalină 2- şi 6- cloruraţi s-au obţinut prin hidrogenoliza grupărilor benzilice protectoare în prezenţă de paladiu-cărbune. Spectrele de masă, în infraroşu şi de rezonanţă magnetică nucleară, ale compuşilor obţinuţi, s-au dovedit a corespunde structurilor lor chimice. Importanţa statistică a diferenţelor dintre diverşii compuşi sintetizaţi s-a evaluat prin testul Mann-Whitney.

SQUIER, G. J., VAN DER SCHYL, C. J., OLIVER, D. W. şi VENTER, D. P., Arzneim. Forsch./Drug Res., 36, nr. 3, mart. 1986, p. 457—460.

M. M.

Sinteza şi activitatea antihelmintică a 5,5′-dibenzimidazolilsulfurilor şi sulfonelor 2,2-disubstituite. 5-Clor-2-nitroacetanilida 3 obţinută prin azotarea *m*-cloracetanilidei cu un amestec de acid acetic—acid azotic s-a tratat cu sulfură de sodiu, în alcool etilic, obţinîndu-se un produs dezacetilat, sulfura de 3,3′-diamino-4,4 -dinitrodifenil, 4. Structura acestui produs a fost confirmată prin

rezonanţă magnetică de proton a derivatului corespunzător diacetilat, sulfura de 3,3′-diacetamido-4,4′-dinitrodifenil, 5, obţinută prin acetilarea compusului 4 utilizînd un amestec de acid acetic—anhidridă acetică. Reducerea compusului 4 cu un amestec $FeSO_4-NH_3$ în acetonă dă sulfură de 3,3,4,4′-tetraaminodifenil, 6, care, fără purificare, s-a tratat cu acid formic şi acid acetic glacial obţinîndu-se astfel sulfura de 5,5′-dibenzimidazolil 12 şi, respectiv, sulfura de 2,2′-dimetil-5,5'-dibenzimidazolil 13. Reacţia produsului 6 cu 1,3-dicarbalcoxi-S-metilizotiouree în alcool etilic, la fierbere, conduce la sulfurile de 2,2′-dicarbalcoxi-5,5′-dibenziimidazolil 14 şi 15. Oxidarea compusului 4 cu $KMnO_4$, în acid acetic, permite obţinerea 3,3′-diamino-4,4′-dinitrodifenilsulfonei 7 (cu slab randament), care a fost ulterior redusă cu hidrat de hidrazină/nichel Raney la 3,3′—4,4′-tetraaminodifenilsulfona 8. Datorită randamentului scăzut obţinut în cazul compusului 7, pentru obţinerea sulfonelor finale s-a adoptat o cale de sinteză alternativă, în care 4,4′-diclorfenilsulfona 9 s-a azotat cu $HNO_3-H_2SO_4$ obţinîndu-se 4,4′-diclor-3,3′-dinitrofenilsulfona 10; aceasta, tratată cu amoniac în DMSO, dă 4,4′-diamino-3,3′-dinitrodifenilsulfona 11. Reducerea ulterioară cu hidrat de hidrazină/nichel Raney în amestec de tetrahidrofuran-alcool etilic conduce la 3,3′—4,4′-tetraaminodifenilsulfona 8 (cu un bun randament), care prin ciclizare cu acid formic şi acid acetic glacial, dă 5,5′-dibenzimidazolilsulfona 16 şi, respectiv, 2,2′-dimetil-5,5′-dibenzimidazolilsulfona 17. Condensarea produsului 8 cu 1,3-dicarbalcoxi-S-metilizotiouree a permis obţinerea 2,2′-dicarbalcoxiamino-5,5′-dibenzimidazolilsulfonelor 18 şi 19.

ABUZAR, S., SHARMA, S., VISEN, P. K. S., GUPTA, S., şi KATIYAR, J. C., Arzneim. Forsch./Drug Res., 36, nr. 3, mart. 1985, p. 416—419.

M. M.

Sinteza şi proprietăţile chimice ale Ibopaminei şi ale esterilor înrudiţi ai dopaminelor N-substituite. În vederea obţinerii unui promedicament activ oral, ca şi dopamina, cu o absorbţie şi durată de acţiune potrivită se sintetizează o serie de 3,4-0-diesteri ai dopaminei şi derivaţi N-substituiţi ai acesteia. Dintre aceştia, Ibopamina, esterul 3,4-0-diizobutirilic al N-metildopaminei (Epinina) şi derivaţii săi N-substituiţi s-a apreciat a fi cei mai importanţi terapeutic. Sinteza se efectuează pornind de la homoveratrilamine N-substituite şi disubstituite obţinute de la 2-(3,4-dimetoxifenil)-etilamină (homoveratrilamină), prin metode convenţionale, cum ar fi acilarea şi reducerea cu $LiAlH_4$ (metoda *A*), formarea de bază Schiff şi reducere (metoda *B*) sau alchilare (metoda *C*). O serie de amine terţiare cu doi substituenţi diferiţi la azot au fost preparate de la N-acilhomoveratrilamine prin reducere cu $LiAlH_4$ şi adăugare de esteri corespunzători în amestecul de reacţie (metoda *D*). Demetilarea grupării catecol s-a efectuat prin refluxare în acid bromhidric (metoda *E*) Esterii catecolici ai compuşilor amino terţiari s-au obţinut prin acilarea clorurii de acil corespunzătoare, fie în acid trifluoracetic (metoda *F*), fie în mediu bazic (metoda *G*). Pe de altă parte, cu compuşii avînd grupări amino primare sau secundare, acilarea ar putea fi obţinută numai în condiţii acide. În continuare s-a îndepărtat gruparea protectoare prin hidrogenoliză; condiţii acide (metoda *K*); soluţie de acid trifluoracetic (metoda *L*) sau în prezenţa unei cantităţi echimoleculare de acid succinic în dioxan (metoda *M*). Alternativ, gruparea benziloxicarbonil s-a îndepărtat prin încălzire la reflux în acid trifluoracetic (metoda *J*).

CASAGRANDE, C., SANTAGELO, F., SAINI, C., DOGGI, F., GERLI, F. şi CERRI, O, Arzneim. Forsch./Drug. Res. 36, nr. 26, febr. 1986, p. 291 — 303.

M.M.

Chimia Brotizolamului şi a metaboliţilor săi. Tienotriazol-1,4-diazepina, brotizolamul, adică (2-brom-4-(2-clorfenil)-9-metil-6H-tieno [3,2-f]—1,2,4,-triazol [4,3-a]1,4-diazepina, 2, We 941, s-a sintetizat pe două căi. Potrivit metodei *A* tienotriazoldiazepina 2 s-a obţinut prin transformarea tienodiazepinei 3 prin intermediul tienodiazepintionei 4 şi a compusului hidrazinic. 5 Pentru a doua metodă de sinteză, *B*, s-a utilizat ca bază 2-aminobenzoiltiofen, 6, obţinîndu-se tieno-4,1-oxazepina, 7, care, prin anelare, dă compusul 2. Deschiderea selectivă a ciclului oxazepinic cu acid bromhidric, urmată de tratare cu clorură de tionil, conduce la compusul 9; aminarea acestuia cu amoniac dă tienotriazol-4,5-dihidrodiazepina 10. Prin diferite metode de dehidrogenare a acesteia s-a obţinut produsul final 2. Autorii au ales metoda *B* pentru prepararea compusului 2 şi a altor hetrazepine care nu au putut fi obţinute prin procedeul *A*. Metoda *B* prezintă avantaje în privinţa anelării ciclului triazolic cu o gamă largă de substituenţi (de exemplu tetrahidropiranil). Pentru sinteza metaboliţilor s-a utilizat intermediarii 9 şi 10 produşi prin metoda *B*.

WEBER, K. H., SIRRENBERG, W., SPOHN, O. şi DANIEL, H., Arzneim. Forsch./Drug Res. 36, nr. 3 a, mart. 1986, p. 518—521.

M. M.

Sinteza şi profilul analitic al diclorhidratului de Cistinexină. O nouă substanţă din punct de vedere chimic, diclorhidratul de (L)-(-)-N,N'-bis (benziloxicarbonil)cistin-bis [2,4-dibrom-6-(N-ciclohexil-N-metil)aminoetilanilidă, se sintetizează pornind de la (L)-(-)-N,N'-bis-benziloxicarbonil)cistină, 2, şi N-ciclohexil-N-metil-(2-amino-3,5-dibrombenzil)amină, 3, prin tratare cu clorură de tionil în dimetilformamidă. În cursul purificării se izolează două produse secundare minore, clorhidratul de (L)-(-)-N,N-bis (benziloxicarbonil)cistin-mono [2,4-dibrom-6-(N-ciclohexil-N-metil)aminometil] anilidă, 4, din reacţia parţială a compuşilor iniţiali de reacţie 2 şi 3, şi diclorhidratul de N'-2,4-dibrom-6-(N-ciclohexil-N-metil)amino-metil]fenil-N,N-dimetilformamidină, 5, care rezultă din condensarea compusului 3 cu dimetilformamidă. Substanţei rezultate i se stabilesc proprietăţile fizico-chimice, iar impurităţile potenţiale se determină prin cromatografie în strat subţire şi cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă. De asemenea, se efectuează analizele elementare pentru fiecare din compuşii de reacţie.

GUENZI, A., CAPPELLETTI, R., ESPOSITO R., POLIDORI, M. şi LEONARDI, A., Boll. Chim. Farm. 124, nr. 11. noiemb, 1985, p. 451—468.

M. M.

Metode de uscare a stratului de acoperire din zahăr. Testarea comparativă a diferitelor sisteme de uscare a unor straturi de acoperire convenţionale de drageifere (sistem „Tauchschwert", uscare convenţională, tub de uscare, turbină de acoperire perforată), a pus în evidenţă că numai prima secţiune de uscare (evaporarea la suprafaţă) a putut fi influenţată în mod substanţial prin tipul sistemului de uscare, cînd procesul de acoperire cu zahăr a fost discontinuu. Această fază reprezintă numai 30—40% din timpul total al ciclurilor de acoperire cu zahăr, astfel încît acest procentaj reprezintă minimum de scurtare a timpului de acoperire cu zahăr. Acest timp poate fi atins cînd se aplică sistemul cel mai favorabil de uscare. Turbina convenţională perforată de acoperire s-a dovedit a fi superioară, iar stratul de comprimate nu a necesitat o aranjare specială, datorită marei sale eficienţe în timpul procesului de uscare. Acest principiu de aerare va rămîne direct o execuţie raţională a învelişurilor sub formă de film de lac, în turbinele convenţionale de acoperire. În afară de capacitatea de uscare, şi alte criterii au o mare importanţă pentru anumite sisteme de uscare, umplerea şi golirea turbinei, gradul de deplasare a comprimatului în strat, tulburarea mişcării acestuia, distrugerea comprimatului nucleu etc. Procesele de uscare se reprezintă grafic, comparativ, prin raportul dintre timpul de uscare şi umiditatea totală. De asemenea, se reprezintă grafic conţinuturile absolute în umiditate totală în timpul fazei de uscare, temperatura totală în timpul fazei de uscare şi scăderea umidităţii la suprafaţă.

FRICKE, H, Drugs, Made in Germany, 29, nr. 1, 1986, p. 48—52.

M. M.

COROZIUNE

Coroziunea microbiologică a sistemelor de apă de răcire cu recirculare. În circuitele de apă de răcire cu recirculare, un factor însemnat al coroziunii îl constituie microorganismele. Bacteriile (dintre care cele

reducătoare de sulfat au un rol proeminent) produc în cursul metabolismului lor compuşi corozivi, respectiv dau naştere la depuneri, accelerînd procesul de coroziune. Rolul algelor şi al ciupercilor este mai puţin semnificativ: efectul lor dăunător se manifestă prin formarea unor depuneri, respectiv prin îmbunătăţirea condiţiilor de viaţă ale bacteriilor. Combaterea microorganismelor poate fi făcută prin adăugarea a diferiţi compuşi cu acţiune biocidă.

ERDÖS, P., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 1, ian. 1986, p. 10—18.

A. W.

DIVERSE

Metodă pentru măsurarea unghiului de contact între lichide şi fibre cilindrice. Dintre diferiţii factori care influenţează proprietăţile mecanice ale materialelor asociate (compozite), unul din principali este reprezentat de adeziunea dintre incluziuni şi matricea polimerică. Adeziunea permite trecerea forţelor prin interfaţă şi influenţează astfel în mod direct comportamentul mecanic al materialelor. Condiţia necesară pentru o bună adeziune între două faze este existenţa unui intim contact molecular la interfaţă, ceea ce înseamnă că răşina care se aplică pe stratul lichid sau topit trebuie să fie în stare să ude substratul solid, evitîndu-se formarea de goluri sau microgoluri pe suprafaţă, astfel încît să se creeze un număr cît mai mare de puncte de contact între cele două faze. Este important, deci, să se dispună de o metodă de evaluare a parametrilor care caracterizează capacitatea de udare, adică unghiul de contact şi tensiunea superficială a lichidului, de care depinde adeziunea. În articol se propune o metodă optică pentru măsurarea unghiului de contact format de o picătură de lichid aşezată pe o fibră cu secţiune circulară. Evaluarea acestui unghi a fost făcută studiindu-se forma picăturii prin aplicarea ecuaţiei lui Laplace, ceea ce permite obţinerea unei soluţii analitice a problemei. Se prezintă un program de calcul pentru evaluarea unghiului de contact pornind de la valori experimentale ale unor dimensiuni uşor de stabilit, ca, de exemplu, diametrul fibrei şi cel al picăturii, precum şi lungimea părţii de fibră udată.

DI LANDRO, L., PEGORARO, M. şi PENATI, A., Ing. Chim. Ital. **22**, nr. 1—2, ian.-febr. 1986 (supl. la Chim. Ind. **68**, nr. 1—2, iun.-febr. 1986), p. 3—7.

E. B.

Studii biochimice pe uleiurile eterice ale diferitelor fructe din familia umbeliferelor. Fructele de anason, chimen şi chimion sînt caracterizate prin concentraţii ridicate de substanţe minerale, proteine, uleiuri grase şi hidraţi de carbon. S-au determinat caracteristicile fizice şi chimice cele mai importante ale uleiurilor lor eterice. Componentele de uleiuri eterice din fructele de anason, chimen şi chimion au fost fracţionate prin GLC (cromatografie în fază gazoasă şi lichidă) în 16, 26 şi 25 compuşi diferiţi, din care au fost caracterizate 13, 16 şi 17 substanţe reprezentînd, respectiv 99,53%, 91,64% şi 97,82% din componentele totale. Au fost găsite variaţii considerabile ale compoziţiei uleiurilor eterice, care pot reflecta diferenţele dintre speciile de mirodenii aparţinînd familiei de umbelifere. Datele de GLC au arătat că componentele de uleiuri eterice luate în grup, pot furniza o cheie pentru identificarea surselor de mirodenii.

EL-WAKEIL, F., KHAIRY, M., MORSI, S., FARAG, R. S., SHIHATA. A. A. şi BADEL, A. Z. M. A., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **112**, (59), nr. 3. 21 febr. 1986, p. 77—80.

Utilizarea polimerilor siliconici şi a siliconilor cu grupe funcţionale în cosmetică. Copolimerii silicon-glicolici se utilizează atît pentru producerea agenţilor de îngrijire a pielei cît şi pentru cea a părului. Datorită structurii lor chimice, ei acţionează în multe amestecuri de lichide ca substanţe tensio-active. Intră în compoziţia formulărilor cosmetice ca stabilizatori de spumă, agenţi de umectare, plastifianţi şi emulgatori, în proporţii de 0,1—5,0%. Siliconii aminofuncţionali se utilizează în agenţii pentru îngrijirea părului. Ei urcă pe firul de păr şi pot fi puşi în evidenţă chiar după mai multe spălări cu şampon. Totuşi nu intră în compoziţia părului, ci doar îmbunătăţesc capacitatea părului de a păstra pieptănătura în stare umedă sau uscată.

ROIDL, J., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **112** (59), nr. 4, 7 mart. 1986, p. 123—126.

A. W

O metodă reologică pentru caracterizarea pastelor dentare şi compararea pastelor de dinţi făcute cu diversi agenţi de gelifiere. Utilizînd datele reologice obţinute cu ajutorul aparatului Haake Rotovisco RV 3, se pot caracteriza pastele dentare în privinţa proprietăţilor lor de curgere (pseudoplasticitate, tixotropie, punct de curgere) şi se pot stabili date obiective asupra efectelor de întărire. Această cale de a măsura proprietăţile de curgere ale pastelor de dinţi poate fi utilizată şi pentru compararea diferiţilor agenţi de îngroşare. În articol s-a comparat un agent de gelifiere pe bază de silice cu unul pe bază de muşchi irlandez: din datele reologice a reieşit că, primul oferă avantaje economice şi tehnologice faţă de cel de-al doilea. S-a constatat de asemenea că proprietăţile reologice de curgere reprezintă elemente importante pentru optimizarea reţetelor de paste dentare. În articol, proprietăţile reologice de curgere, cît şi criterii ca stabilitatea în timpul stocării la temperatură ridicată, pe ger, respectiv dezgheţ au fost utilizate pentru stabilirea reţetei celei mai economice de pastă dentară.

TRUDSO, J. E., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **112**, nr. 3, febr. 1986, p. 80—81.

A. W.

Dozarea densitometrică a unor esteri italici din materiale stratificate de clorură de polivinil şi evaluarea utilizării lor ca bază de supozitoare. Se examinează posibilitatea determinării cantitative, prin cromatografie în strat subţire/densitometrie, a doi plastifianţi: dizooctilftalat (DOP) şi diizododecilftalat (DIDP) în materiale stratificate de clorură de polivinil şi în acelaşi timp de baze lipofilice de supozitoare. După extragerea de DOP şi DIDP din baze se cercetează solubilitatea şi miscibilitatea celor doi plastifianţi cu diverse baze: Suppocire, Novata şi Withepsol, pentru supozitoare, constatîndu-se că cele mai bune rezultate se obţin în cazul utilizării de alcool metilic şi cianură de metil, drept solvenţi. Aceste date, cît şi cele referitoare la procentul de plastifiant cedat în timp, din diferite tipuri de baze de supozitoare, se prezintă tabelar.

CORTI, P., FRANCHI, G., LENCIONI, E. şi TOCCI, A., Boll. Chim Farm., **124**, nr. 12, dec. 1985, p. 535—545.

M. M.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01
B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1987

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C. — Administraţia: Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

bui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pellamar®

Dr. Ionescu-Calimachi

formula 2

Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
– hydrating day cream
– nourishing night cream
– emollient eye cream
– massage cream

oducer:

iraj
nterprise for Cosmetics
Răcari St.
elephone: 212184
elex: 10896
ucharest, Romania

xporter:

himica
oreign Trade Company
02 A, Independenței Spl.
elephone: 49 50 60, 40 50 10
elex: 11489, 10073 chico-r
ucharest, Romania

GEROVITAL®
formula 2

It is a new conception of the already known Gerovital cosmetic line, ensuring the cellular and tissular regeneration of the complexion, as well as the prevention of the ageing skin.

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA – ROMANIA

Telephone: 86405 • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

– Chemical fertilizers:
  - nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
  - phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
  - complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)
– Chemical inorganic and organic products
– Compressed and liquified gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
– Polymers
– Catalysts for the chemical industry
– Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independentei Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

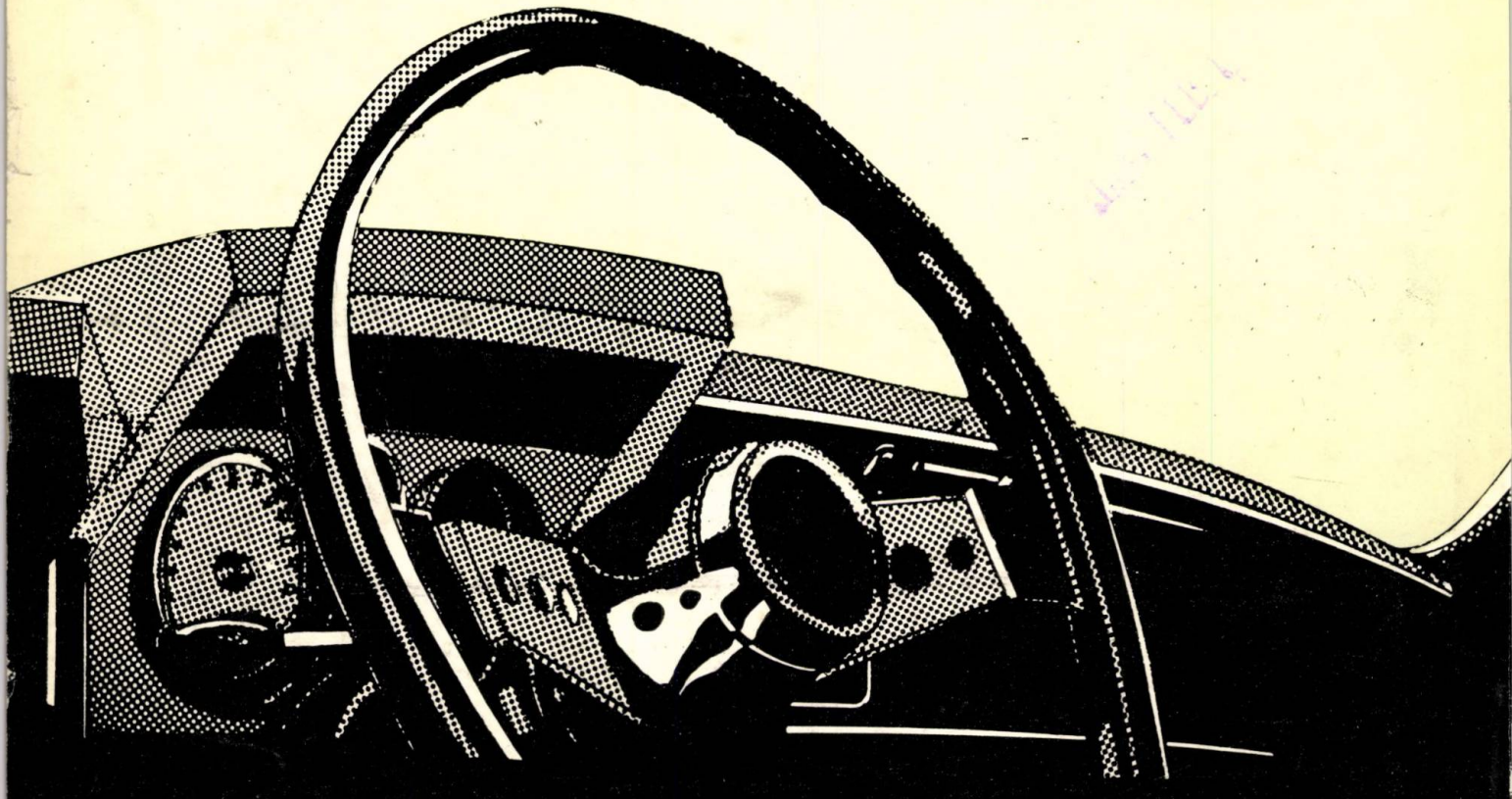
Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varşovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure, lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

BUCHAREST—ROMANIA • Bd. Magheru 1—3
Tel. 15.25.20; 16.38.40 Telex: 11519 a Petex r

E 1446

Vergjenet

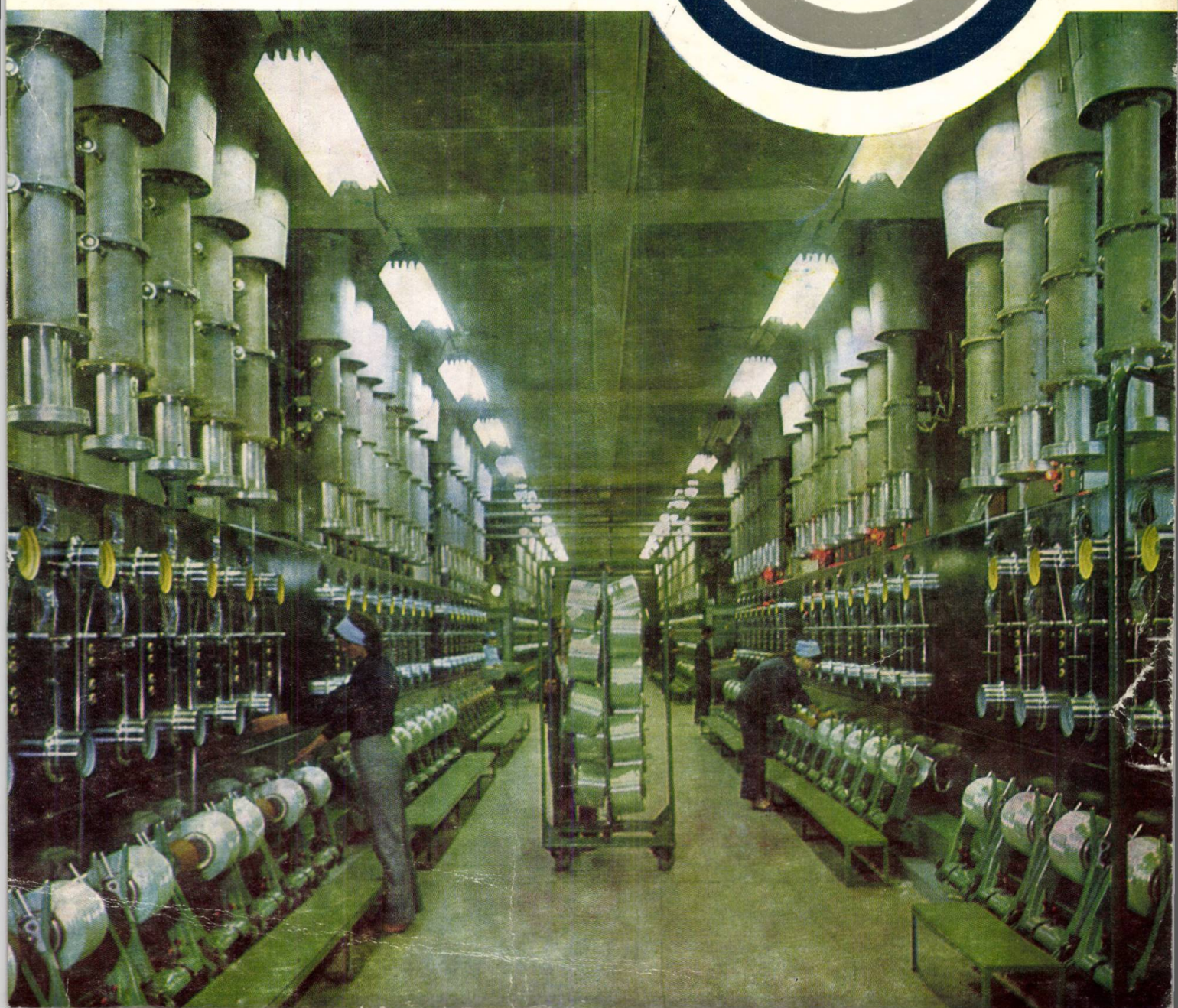
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1986
vol. 37 pag. 749—844
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (9) 749—844 (1986)

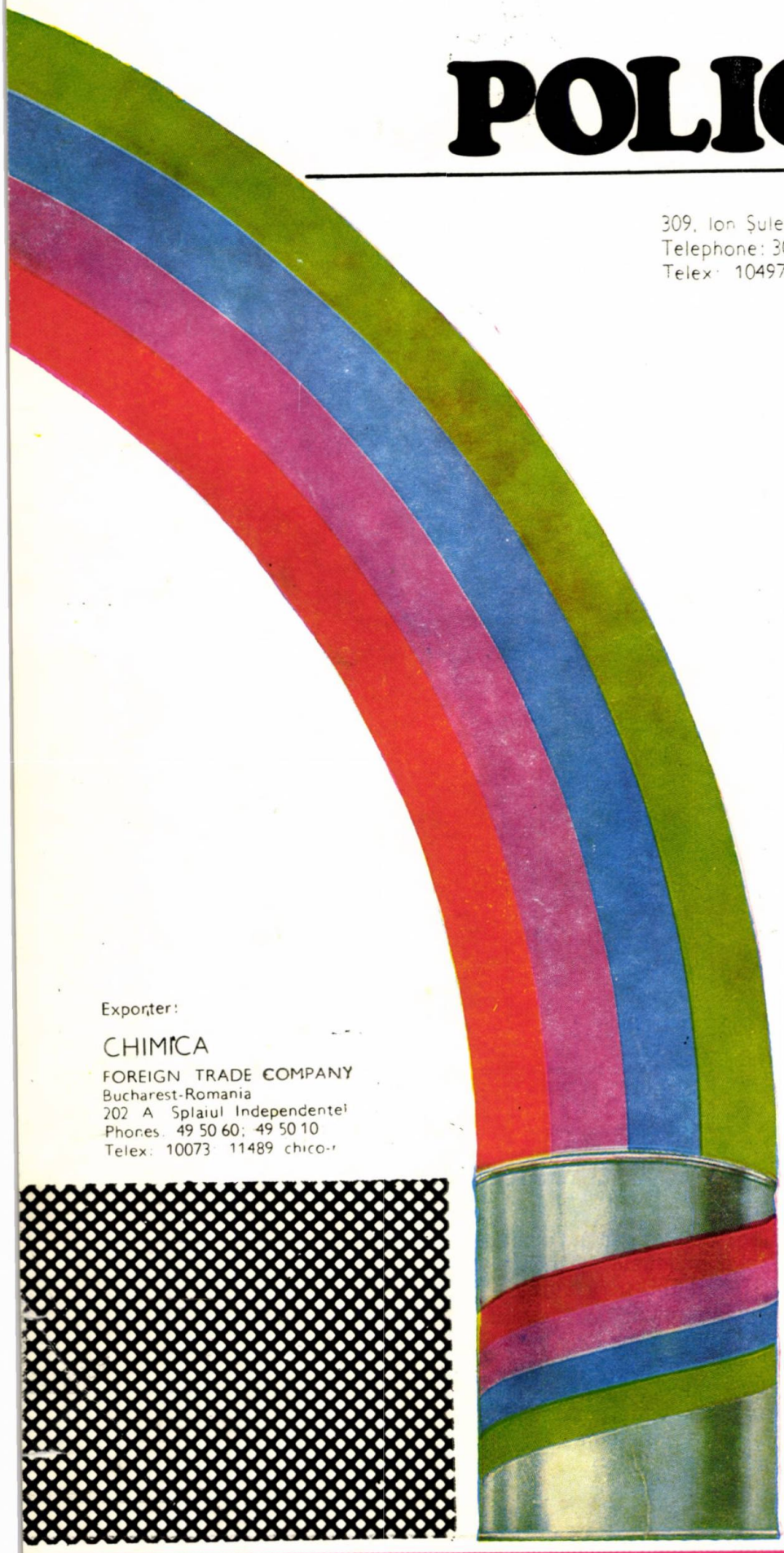
1987 -02- 11
REFERALVA
1987 JAN 12

9



POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independentei
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073 11489 chico-r

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

septembrie 1986
vol. 37, pag. 749 — 840
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (9) 749 — 840 (1986)

9

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

V. ELIU-CEAUŞESCU, V. IOVIŢĂ, C. CSUNDERLIK şi M. ROTAR
Constituţia unor derivaţi triciclici obţinuţi din diciclopentadienă 753

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL şi C. BUDEANU
Noi derivaţi de 1,2,4-triazoli cu potenţială activitate biologică 756

M. MATEESCU, C. VOICILĂ, G. POPESCU, C. STULEANU şi D. BREŢCANU
Relaţii între capacitatea de sublimare şi modul de sinteză a colorantului cu structura *p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă 762

E. POPOVICI, A. BOLD, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU şi A. BORDEIANU
Studiul stabilităţii termice şi chimice a zeoliţilor de tip ZFC sintetizaţi în sistem $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 766

L. ONICIU, P. ILEA şi G. TRANTABĂŢ
Procedee de obţinere a sodiului metalic 770

S. STERNBERG, V. PETRESCU, S. PETRESCU şi T. VIŞAN
Baterie primară Li/Cu cloruri topite 776

C. M. SPOITU şi O. MUNTEAN
Absorbţie cu reacţie chimică rapidă. Soluţie aproximativă 780

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. I. Model matematic al creşterii suprafeţei şi mecanismului de transport 784

V. NICU ŞI R. TUDOSE
Transfer de masă cu reacţie chimică necatalitică în sisteme solid-fluid. V. Cinetica procesului chimic pur 790

C. ZĂINESCU, D. HÂNCU, A. RAŞCA şi R. Z. TUDOSE
Lungimea de intrare la curgerea filmelor subţiri de lichide nenewtoniene 796

D. G. MANCAŞ şi D. DRĂGAN
Insecticide organofosforice microîncapsulate. I. Determinarea cantitativă malationului şi a Disulfotonului din suspensii apoase de microcapsule 800

L. VLĂDESCU şi Z. MOLDOVAN
Procedeu de recuperare a tiosulfatului de sodiu din soluţii diluate folosind răşini schimbătoare de ioni 803

S. TEODORESCU
Metodologie de calcul al dimensiunilor optim-economice ale rezervoarelor de depozitare atmosferică 806

● Biotehnologie 826 ● Brevete 755, 789, 817 ● Cronică 752 ● Documentare 828 ● Noutăţi pe meridiane 818 ● Recenzii 775, 783, 795, 799, 825

Coperta: Combinatul de Fire şi Fibre Sintetice — Săvineşti.

CONTENTS

V. ELIU-CEAUŞESCU, V. IONIŢĂ, C. CSUNDERLIK, M. ROTAR
Composition of Some Tricyclic Derivatives Obtained from Dicyclopentadiene 753

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU
New Derivatives of 1,2,4-Triazols with Potential Biologisal Activity 756

M. MATEESCU, C. VOICILĂ, G. POPESCU, C. STULEANU, D. BREŢCANU
Relation Between the Sublimation Capacity and the Synthesis of the *p*-Methoxyphenyl-1,5-dihydroxy-4,8-diaminoanthraquinone Structured Dyestuffs 762

E. POPOVICI, A. BOLD, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, A. BORDEIANU
Study of the Thermal and Chemical Stability of ZFC Type Zeolites Synthetized in a $NaO_2-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ System 766

L. ONICIU, P. ILEA, C. TRANTABĂŢ
Methods for the Obtaining of Metallic Sodium 770

S. STERNBERG, V. PETRESCU, S. PETRESCU, T. VIŞAN
Primary Lt/Cu Cell with Molten Chlorides 776

C. M. SPOITU, O. MUNTEAN
Absorption with Fast Chemical Reaction. Approximate Solution 780

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mass-transfer Between a Forming Drop and a Viscous Flow Liquid. I. Mathematic Model for the Surface Increase and the Transportation Mechanism 784

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Mass Transfer with Non-catalytical Chemical Reaction in Solid-Fluid System. V. Kinetics of the Pure Chemical Process 790

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. ROŞCA R. Z. TUDOSE
Input Length of the Flow of Thin Films of Non-Newtonian Liquids 796

D. G. MANCAŞ, D. DRĂGAN
Microencapsulated Organophosphoric Insecticides. I. Quantitative Determination of Malation and of Disulphoton from Aqueous Suspensions of Microcapsules 800

L. VLĂDESCU, Z. MOLDOVAN
Method for the Sodium Thiosulphate Recovery out of Diluted Solutions Using Ion Changing Resins 803

S. TEODORESCU
Creation of a Calculating Method for the Optimal Economic Dimensions of the Atmospheric Storage Tankers 806

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Chemical Fibres and Yarns Plant — Săvineşti.

СОДЕРЖАНИЕ

В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, В. ИОВИЦЭ, К. ЧУНДЕРЛИК, М. РОТАР
Строение некоторых трициклических производных дициклопентадиена 753

К. ЧУГУРЯНУ, В. ШУНЕЛЬ, К. БУДЯНУ
Новые производные триазол-1,2,4 с потенциальной биологической активкостью 756

М. МАТЕЕСКУ, К. ВОЙЧИЛЭ, Г. ПОПЕСКУ, К. СТУЛЯНУ, Д. БРЕЦКАНУ
Соотношения между способностью к сублимации и способом синтеза красителя со структурой п-метоксифенил-1,5-дигидрокси-4,8-диаминоантрахинона 762

Е. ПОПОВИЧ, А. БОЛЬД, М. АЛЕКСАНДРОАЕЙ, М. КРУЧАНУ, А. БОРДЕЯНУ
Изучение термической и химической устойчивости цеолитов типа ZFC, синтезированных в системе $NaO_2—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ 766

Л. ОНИЧУ, П. ИЛЯ, Г. ТРАНТАБЭЦ
Способы получения металлического натрия 770

С. ШТЕРНБЕРГ, В. ПЕТРЕСКУ, С. ПЕТРЕСКУ И Т. ВИШАН
Исходная батарея Li/Cu с расплавленными хлоридами 776

К. М. СПОИТУ, О. МУНТЯН
Абсорбция с быстрой химической реакцией. Приблизительное решение 780

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Массопередача от образующейся капли к вязко-текущей жидкости. I. Математическая модель для роста поверхности и механизма транспорта 784

В. НИКУ И Р. З. ТУДОСЕ
Массопередача с некаталитической химической реакцией в системах твердое тело-флюид. У. Кинетика чистого химического процесса 790

К. ЗЭЙНЕСКУ, Д. ХАНКУ, А. РАШКА И Р. З. ТУДОСЕ
Длина входа при течении тонких пленок неньютоновских жидкостей 796

Д. Г. МАНКАШ, Д. ДРЭГАН
Органофосфорные микроинкапсулированные инсектициды. Колачественное определение малатиона и дисульфотона из водянных суспензий, микрокапсулсй. 800

Л. ВЛЭДЕСКУ, З. МОЛЬДОВАН
Способ рекуперации тиосульфата натрия из разбавленных растворов, применяя ионообменные смолы 803

С. ТЕОДОРЕСКУ
Структурирование методологии расчета экономически оптимальных размеров атмосферных резервуаров хранения 806

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
На обложке: Комбинат синтетических волокон — Сэвинешть

INHALT

V. ELIU-CEAUȘESCU, V. IOVIȚĂ, C. CSUNDERLIK, M. ROTAR

Zusammensetzung einiger Tricykloderivate hergestellt aus Dicyklopentadien 753

C. CIUGUREANU, V. ȘUNEL, C. BUDEANU

Neue 1,2,4-Triasolderivate mit potentieller biologischer Wirkung 756

M. MATEESCU, C. VOICILĂ, G. POPESCU, C. STULEANU, D. BREȚCANU

Zusammenhänge zwischen dem Sublimierungsvermögen und der Syntheseweise des Farbstoffs mit der Struktur *p*-Methoxyphenyl-1-1,5-dihydroxy-4,8-diaminoantrachinon 762

E. POPOVICI, A. BOLD, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, A. BORDEIANU

Untersuchung der thermischen und chemischen Stabilität der in dem System NaO_2—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O synthetisierten Zeolithe vom ZFC-Typ 766

L. ONICIU, P. ILEA, G. TRANTABĂȚ

Herstellungsverfahren des metallischen Natriums 770

S. STERNBERG, V. PETRESCU, S. PETRESCU, T. VIȘAN

Primäre Li/Cu-Batterie mit geschmolzen Chloriden 776

C. M. SPOITU, O. MUNTEAN

Absorption mit schneller chemischer Reaktion. Aproximative Lösung 780

O. FLOAREA, M. MIHAI

Der Massenübergang von einem bildenden Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung. I. Mathematisches Modell für die Zunahme der Oberfläche und für den Transportmechanismus 784

V. NICU, R. Z. TUDOSE

Massenübertragung mit chemischer nichtkatalytischen Reaktion in den Feststoff-Flüssigkeitssystemen. V. Kinetik des reinen chemischen Prozesses 790

C. ZĂINESCU, D. HANCU A. RAȘCA, R. Z. TUDOSE

Eintrittslänge bei der Strömung der dünnen Filmen von nichtnewtonischen Flüssigkeiten 796

D. G. MANCAȘ, D. DRĂGAN

Mikroverkapselte organo-phosphorische Schädlingsbekämpfungsmittel. I. Quantitative Bestimmung des Malathions und des Disulfotons aus den wässerigen Mikrokapselsuspensionen 800

L. VLĂDESCU, Z. MOLDOVAN

Verfahren zur Rückgewinnung des Natriumthiosulfats aus den verdünnten Lösungen mit Hilfe der Ionenaustauschharze 803

S. TEODORESCU

Strukturierung einer Methodologie zur Rechnung der optimalen wirtschaftilichen Abmessungen der atmosphärischen Lagerungsbehälter 806

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Kombinat für Synthesefasern und- faden — Săvinești

SOMMAIRE

V. ELIU-CEAUȘESCU, V. IOVIȚĂ, C. CSUNDERLIK, M. ROTAR

Constitution de quelques dérivés tricycliques obtenus de la dicyclopentadiène 753

C. CIUGUREANU, V. ȘUNEL, C. BUDEANU

Nouveaux dérivés de 1,2,4-triazoles à potentielle activité biologique 756

M. MATEESCU, C. VOICILĂ, G. POPESCU, S. STULEANU, D. BREȚCANU

Relations entre la capacité de sublimation et le moyen de synthèse du colorant à structure *p*-méthoxyphényle-1,5-dihydroxy-4,8-diaminoanthraquinone 762

E. POPOVICI, A. BOLD, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, A. BORDEIANU

Etude de la stabilité thermique et chimique des zéolithes de type ZFC synthétisés en système NaO_2—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O 766

L. ONICIU, P. ILEA, F. TRANTABĂȚ

Procédés d'obtention du sodium métallique 770

S. STERNBERG, V. PETRESCU, S, PETRESCU, T. VIȘAN

Batterie primaire Li/Cu à chlorures fondus 776

M. C. SPOITU, O. MUNTEAN

Absorption à réaction chimique rapide. Solution aproximative 780

O. FLOAREA, M. MIHAI

Transfert de masse d'une goutte en formation à un liquide en écoulement visqueux. I. Modèle mathématique pour la croissance de la surface et le mécanisme de transport 784

V. NICU, R. Z. TUDOSE

Transfert de masse à reaction chimique noncatalytique dans des systèmes solide-fluide. V. Cinétique du processus chimique pur 790

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. RAȘCA, R. Z. TUDOSE

Longueur d'entrée à l'écoulement des films minces des liquides newtoniens 796

D. G. MANCAȘ, D. DRĂGAN

Inseticides organophosphoriques microencapsulés. I. Détermination quantitative du malathion et du disulphoton des suspensions aqueuses de microcapsules 800

L. VLĂDESCU, Z. MOLDOVAN

Procédé de récuperation du thiosulfate de sodium des solutions diluées employant des résines échangeuses d'ions 803

S. TEODORESCU

Méthodologies de calcul des dimensions optimal-économiques des réservoires de stockage atmospheriques 806

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Converture: Combinat de Fils et Fibres Synthétiques-Săvinești

A XII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, mai, 1986

În perioada 29—31 mai 1986 a avut loc cea de-a XII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

Sesiunea, avînd ca tematică: „Preocupări recente şi aspecte aplicative în domeniul perfecţionării tehnologiilor proprii, ridicarea nivelului calitativ şi al competitivităţii produselor chimice româneşti", a facilitat un larg schimb de idei şi experienţă între participanţi din cercetare, învăţămînt superior şi industrie, din domeniul chimiei şi din domenii înrudite.

Lucrările sesiunii au fost deschise de dr. ing. Ştefan Curcăneanu, director al Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, care în cuvîntul său a adresat vibrant omagiu activităţii tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, savant de renume mondial, creatoare a noi orientări în cercetarea chimică românească. Au fost prezentate preocupările şi direcţiile de dezvoltare ale activităţii Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea în perioada actuală şi în perspectivă.

În cadrul sesiunii s-au prezentat 14 conferinţe plenare care s-au axat pe probleme actuale şi de perspectivă în cercetarea fundamentală şi aplicativă în domenii variate ale chimiei.

În continuare cele 245 lucrări au fost prezentate în două secţiuni şi poster, şi anume:

— secţiunea I: polimeri, prelucrare polimeri, substanţe organice, tehnologie organică, metode fizico-chimice de analiză.
— secţiunea a II-a: chimie anorganică, tehnologie anorganică, inginerie chimică, metode fizico-chimice de analiză şi protecţia mediului.
— postere: chimie şi tehnologie organică şi anorganică, inginerie chimică, metode de analiză, protecţia mediului înconjurător.

Lucrările prezentate în secţiunea I au evidenţiat interesul acordat de către colectivele de cercetători din întreaga ţară sintezei polimerilor noi sau polimeri modificaţi, cu caracteristici superioare şi sintezei unor noi aditivi pentru polimerizare sau prelucrare. Un loc important l-au ocupat lucrările privind metodele fizico-chimice de caracterizare şi testare a polimerilor, precum şi acelea privind posibilităţile de utlizare a polimerilor şi tehnica medicală sau protecţia anticorozivă.

De asemenea, s-au prezentat un număr mare de lucrări din domenii variate ale chimiei organice. Multe lucrări au arătat preocuparea cercetătorilor pentru elaborarea unor tehnologii noi pentru pesticide şi intermediari organici de mare importanţă pentru economia naţională sau pentru perfecţionarea unor tehnologii existente. Un mare număr de lucrări a urmărit elucidarea aspectelor cinetice ale unor reacţii de bază pentru chimia şi tehnologia organică şi elucidarea mecanismelor de reacţie care stau la baza acestor procese.

Lucrările prezentate au evidenţiat interesul cercetătorilor în sinteza unor compuşi organici noi cu activitate biologică sau cu aplicaţii în alte domenii şi care deschid perspective noi sintezei organice.

Metodele perfecţionate de separare sau caracterizare a compuşilor organici au ocupat un loc important.

În secţiunea a II-a lucrările prezentate au abordat ingineria unor procese din industria chimică anorganică sau tehnologii pentru obţinerea unor produse noi care pot înlocui importul. Au fost aduse în discuţie probleme importante legate de obţinerea şi utilizarea zeoliţilor sintetici sau a oxizilor metalici cu aplicaţii în diverse ramuri industriale.

Problemele de epurare a apelor reziduale şi de protecţia mediului au făcut, de asemenea, obiectul unor comunicări interesante.

Lucrările prezentate în secţiuni au fost urmate de dezbateri şi schimburi interesante şi utile de idei.

De un deosebit interes s-au bucurat lucrările prezentate în sistem poster, peste 150 de lucrări în total, care au adus în discuţie preocupări recente cu caracter aplicativ ale unor colective de cercetători din institutele de profil şi institutele de învăţămînt superior cu o tematică variată.

Discuţiile care au avut loc pe marginea lucrărilor de inginerie chimică, tehnologie chimică şi metode fizico-chimice de analize au contribuit la îmbogăţirea nivelului de cunoştinţe a autorilor şi a participanţilor.

Trebuie subliniat nivelul ştiinţific ridicat al majorităţii lucrărilor prezentate. Ca în fiecare an sesiunea a constituit un prilej de cunoaştere a preocupărilor actuale din cercetare şi industria chimică din ţara noastră şi un prilej de stabilire a unor relaţii de colaborare între diferitele colective de cercetători.

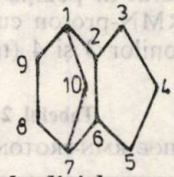
I. M. SAVA
ELENA LIVADARU

VICTOR ELIU-CEAUȘESCU,
VERONICA IOVIȚĂ
CAROL CSUNDERLIK
MIHAI ROTAR

Constituția unor derivați triciclici obținuți din diciclopentadienă

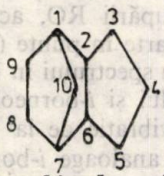
C.Z.: 547.514.722: 541.6

S-a studiat constituția unor derivați având ca schelet de bază triciclo-(5,2,1,$0^{2,6}$) decanul:



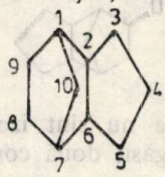
Aceștia s-au obținut prin diverse reacții din diciclopentadienă. Folosindu-se cromatografia în fază gazoasă de înaltă rezoluție pe coloane capilare, spectroscopia în infraroșu, RMN-proton combinat cu transformări chimice ca hidrogenări, oxidări, esterificări, bromurări, se arată că din cei 16 izomeri posibili, obținuți prin adiție la diciclopentadienă, se obțin izomeri cu gruparea funcțională din poziția 8, respectiv 9, în exo și, de asemenea, cu pentaciclu în exo, impurificat de produsul cu pentaciclu în endo în raport de 1: 7 pînă la 1: 28 (pentru diverse molecule adiționale). Raportul dintre izomerii de poziție 8, respectiv 9, care se disting în cazul în care în 3,4 există dublă legătură, este aproape de 1. Reacțiile de adiție decurg cu o bună stereospecificitate și parcurg într-o fază intermediară un cation neclasic, uzual la structuri norbornenice.

The structure of some derivatives based on the tricyclodecane (5,2,1,$0^{2,6}$) was studied:



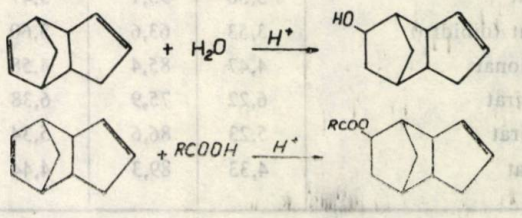
They were obtained from dicyclopentadiene by various reactions. Using high resolution gas chromatography on a capillary column, infrared spectroscopy, RMN-proton combined with chemical transformations as for instance hydrogenations, oxidations, esterifications, brominations, we showed that, out of the 16 possible isomers, obtained by addition to dicyclopentadiene, isomers with a functional group in the positions 8 and 9 in exo and the pentacycle in exo too, impurified by the product with an endo pentacycle having a ratio of 1: 7—1: 28 (for different additional molecules) are obtained. The ratio of the isomers in the positions 8 and 9, respectively, which occur when in 3,4 there is a double bond, is close to 1. The addition reactions are characterized by a good stereospecificity and, pass through an unclassical cation intermediate umal for norbornene structures.

Было изучено строение некоторых производных трицикло (5,2,1,$0^{2,6}$)-декана:



Их получали различными реакциями из дициклопентадиена. Применяя газ-хроматографию высокого разрешения на капилярных колоннах, ИК спектроскопию, протоно-ЯМР спектроскопию в комбинации с химическими превращениями, такими как гидрирование, окисление, эфиризация, бромирование показано, что из 16 возможных изомеров, полученных присоединением к дициклопентадиену образуются изомеры с функциональной группировкой 8-го, ответственно 9-го положения в состоянии эксо, а также с пентациклом в эксо загрязненным продуктом с пентациклом в эндо в состношении от 1:7 до 1:28 (для различных добавочных молекул). Соотношение между изомерами позиции 8 и 9, отличающимися в случае когда в положении 3,4 имеется двойная связь равно почти 1. Реакции присоединения протекают с хорошей стереоспецифичностью и проходят на промежуточной стадии через неклассический катион, обычный у норборненовых структур.

Diciclopentadiena reacționează cu apa și cu acizii carboxilici în prezența catalizatorilor acizi după următoarea schemă [1, 2]:

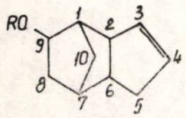


Ing. VICTOR ELIU-CEAUȘESCU — Universitatea Timișoara, Chim. VERONICA IOVIȚĂ, Centrul de Chimie Timișoara, Dr. Chim. CAROL CSUNDERLIK, Institutul Politehnic — Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MIHAI ROTAR, Întreprinderea Chimică — Turda.

Acești produși au atras atenția prin proprietățile lor odorifice remarcabile [3]. De asemenea, au suscitat interesul datorită mecanismului reacției de adiție, stabilindu-se [4] că, carbocationul format în prima etapă suferă transpoziția Wagner-Meerwein.

În această lucrare autorii și-au propus studierea constituției acestor produși utilizînd metode de analiză recente, de rezoluție îmbunătățită.

La compușii [5,2,1,$0^{2,6}$] triciclodecenei:



$R = H, C_nH_{2n+1}CO^-$ III

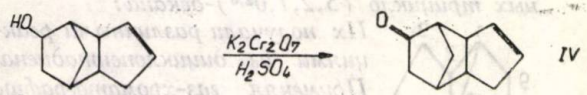
obținuți prin reacții de adiție la diciclopentadienă sînt posibile următoarele forme de izomerie:

a) izomeria endo-exo a grupării RO;
b) izomeria de poziție 8—9 a aceleiași grupări;
c) izomeria endo-exo a pentaciclului nesaturat;
d) enantiomeria.

În total, sînt, deci, posibili $2^4 = 16$ izomeri.

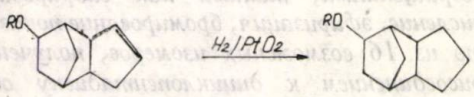
Prin efectuarea analizei GC de înaltă rezoluție nu s-au separat, însă, în toate cazurile, decît două componente: o componentă majoră și una mai mică, ulterioară.

Deoarece această situație este întîlnită la cetona obținută prin oxidarea cu bicromat a alcoolului:



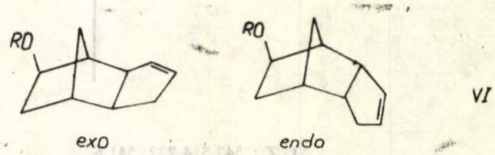
IV

rezultă că componentele separate nu sînt izomeri endo/exo la gruparea RO. S-au găsit două componente și în esterul hidrogenat:



V

Deoarece lipsește dubla legătură din pentaciclu, pozițiile 8 și 9 devin echivalente. Rezultă că cele două componente separate nu sînt izomeri 8/9, ci trebuie să fie izomeri endo-exo în privința pentaciclului:



VI

Faptul că componenta principală a amestecului are pentaciclul nesaturat în poziția exo se poate distinge în spectrele de RMN-proton cu ajutorul deplasărilor chimice ale protonilor 3 și 4 (tabelul 2).

Tabelul 2

DEPLASĂRILE CHIMICE RMN-PROTONALE PROTONILOR 3 și 4

	exo		endo	
Diciclopentadienă	5,51	5,71	5,45	
Alcool	5,42	5,62	5,15	urme
Cetonă	5,50	5,75	—	
Acetat	5,45	5,60	5,15	urme
i-Butirat	5,45	5,61	—	

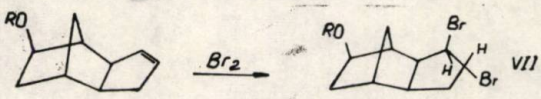
În ceea ce privește poziția grupării RO, aceasta este în toate cazurile de aceeași parte în punte (exo). Aceasta a rezultat prin compararea spectrului în IR al alcoolului cu acelea ale borneolului și *i*-borneolului. Triciclodecenolul are benzile de vibrație de la 1 000 și 1070 datorită grupării C—OH analoage *i*-borneolului (de asemenea exo!) [5]. Tot în poziția exo sînt și grupările esterice, deoarece acetatul obținut prin esterificarea alcoolului și acetatul obținut prin adiție au aceiași componenți, diferind doar raportul dintre izomeri.

Tabelul 1

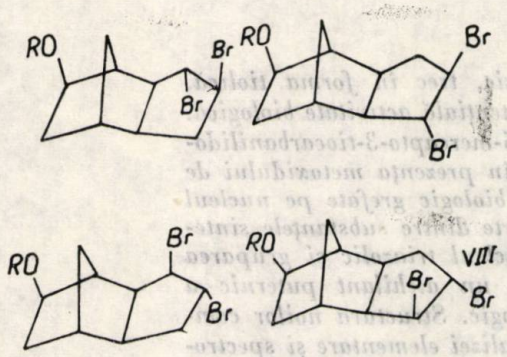
DATE CROMATOGRAFICE ASUPRA PRODUȘILOR STUDIAȚI

Produși	t_1, min	c_1, %	t_2, min	c_2, %	puritate, %	raport între izomeri	Observații
Diciclopentadienă	—	92	—	—	92	—	impur, cu monomer
Alcool	2,45	93,8	2,52	4,7	98,5	20:1	
Cetonă	2,42	93,3	2,50	5,7	98,9	16,4:1	
Formiat	—	85,6	—	5,8	91,4	17,7:1	
Acetat	3,38	85,5	3,47	11,1	96,5	7,6:1	
Acetat	3,30	95,1	3,47	3,7	98,7	25,7:1	esterificare
Acetat (dihidro)	3,53	63,6	3,60	11,0	74,6	5,8:1	hidrogenat parțial
Propionat	4,47	85,4	4,58	8,3	93,7	10,3:1	
n-Butirat	6,22	75,9	6,38	11,1	87	6,8:1	
i-Butirat	5,23	86,6	5,34	6,5	93,1	13,3:1	
Acrilat	4,33	89,3	4,44	3,13	92,4	28,5:1	

Pentru lămurirea raportului dintre izomerii de poziţie 8 şi 9 s-a efectuat bromurarea esterului nesaturat:



Este de aşteptat ca prin adiţia bromului în *trans* faţă de dubla legătură să se obţină 4 produşi diferiţi:



Într-adevăr, se obţin prin separare GC cei patru izomeri posibili, raportul între aria picurilor fiind aproape de 1, ceea ce înseamnă că izomerii 8 şi 9 au aproximativ aceeaşi pondere în produşii de adiţie.

În concluzie, derivaţii triciclici au configuraţie exo-exo pentru componenta principală şi exo la funcţiunea oxigenată, endo la pentaciclu, pentru componenta secundară scindată cromatografic. Ambele componete sînt amestecuri de izomeri 8, respectiv 9, în părţi aproximativ egale şi, de asemenea, amestecuri de enantiomeri.

Partea experimentală

Purificarea diciclopentadienei. Ca materie primă s-au utilizat reactivi de laborator. Diciclopentadiena s-a obţinut dintr-un produs tehnic cu un conţinut de 40%. Diciclopentadiena s-a separat iniţial prin rectificare, apoi s-a purificat prin cracare în monomer, urmată de dimerizare. S-a obţinut astfel diciclopentadiena endo de puritate 92% (GC), cu punctul de topire la 30°C (literatură, 32°C).

Sinteza alcoolului s-a efectuat prin contactarea la reflux a diciclopentadienei cu acid sulfuric de 25%, timp de 5 h. Apoi, faza organică s-a spălat şi s-a distilat în vid (p. f. 110°C).

Sinteza esterilor. Esterii au fost obţinuţi atît după metodele din literatură [1, 2], cît şi după o metodă originală. Compoziţia esterilor nu a depins sensibil de metoda folosită.

Esterificarea alcoolului s-a efectuat prin încălzirea alcoolului cu anhidridă acetică timp de 2 h. Amestecul de reacţie s-a turnat peste apă rece, stratul organic s-a purificat prin spălări repetate şi distilare în vid.

Obţinerea cetonei s-a efectuat prin oxidarea cu amestec cromic a alcoolului, în soluţie benzenică, la 50°C. După două ore se separă fazele, se spală faza organică şi se separă cetona prin distilare în vid (*p.f.* 86,5°C).

Hidrogenarea esterilor se efectuează în soluţie de alcool etilic cu catalizator negru de platină, la presiune şi temperatură normale. După 4 h se întrerupe admisia de hidrogen, se decantează de catalizator şi se separă prin distilare.

Bromurarea esterului se efectuează cu o soluţie de brom în tetraclorură, prin simpla contactare cu cantitatea calculată de ester. Se injectează direct în cromatograf, fără separare.

Analizele cromatografice s-au efectuat pe un cromatograf Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series, cu coloană OV 150 m de cuarţ, fază legată, izoterm la 190°C, detector FID, raţie de splitare 1:20—1:25, temperatură detector 250°C, temperatură injector 220°C, cantitate injectată 0,1 μl, gaz purtător hidrogen.

Analiza în IR s-a efectuat pe spectrometrul Specord, în film.

Analiza de RMN s-a efectuat cu un spectrometru RMN Tesla cu rezoluţia de 80 MHz.

Bibliografie

1. BRUSON, H. A. şi RIENER, T. W., J. Amer. Chem. Soc. 67, 1945, p. 723.
2. KHEIFITS, L. A. şi VIREZUB, S. T. Zh. Obşcei Khim. 34, 1964, p. 2 081.
3. ANCTANDER, S. „Perfume & Flavor Chemicals", Mont Clair New Jersey, 1969, p. 199.
4. CRISTAL, S. J., SEIFERT, W. K., JOHNSON, D. W. şi JURALE, J. B. J. Amer. Chem. Soc. 84, 1962, p. 3 918.
5. POUCHER, J. C. „The Aldrich Library of Infrared Spectra", Ed. II New York, 1975.

Intrat în redacţie: 25.XI.1985

brevete

ADITIV CU PROPRIETĂŢI DE INHIBITOR DE COROZIUNE ŞI DETERGENŢA PENTRU BENZINE AUTO

Brevet R.S.R. nr. 84590

Aditivul, conform invenţiei, este constituit dintr-un amestec între 25 şi 30% hidrazină, circa 50% etanol şi 20—25% alcooli inferiori cu structura izo, constînd din 10—20% izobutanol, 0—10% izopentanol şi 0—5% izohexanol.

Prin aplicarea invenţiei, se obţin următoarele avantaje:

— înlăturarea sau reducerea coroziunii la părţile componente ale automobilelor în contact cu benzina aditivată;

— reducerea uzurii motoarelor auto;

— reducerea depunerii în motoarele auto, carburator şi sistemul de pompare a benzinei, datorită efectului detergent al hidrazinei;

— reducerea consumului de carburant cu 1—3% datorită micşorării depunerilor în motor;

— reducerea emulsiilor poluante cu 1—3% datorită arderii în motor a etanolului şi a alcoolilor izo; alcoolii îmbunătăţesc frontul de ardere micşorînd emisiile poluante.

Dosar nr. 106835
Data înregistrării: 06.03.1982
Data publicării: 30.08.1984
Int. Cl.[3]: CloL1/10
Titular: Centrala pentru Desfacerea Produselor Petroliere „PECO", Bucureşti

CONSTANTIN CIUGUREANU
VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN BUDEANU

Noi derivaţi de 1,2,4-triazol cu potenţială activitate biologică

C. Z.: 547.792.3

5-Mercapto-1,2,4-triazolii, în mediu bazic, trec în forma tiolică, permiţînd obţinerea unor S-derivaţi cu potenţială activitate biologică. Utilizînd drept reactanţi derivaţi de 5-mercapto-3-tiocarbanilido-1,2,4,-triazoli-4-substituiţi, s-au obţinut, în prezenţa metoxidului de sodiu, substanţe care au grupări active biologic grefate pe nucleul triazolic prin sulful din poziţia 5. O parte dintre substanţele sintetizate conţin în moleculă, alături de nucleul triazolic şi gruparea tiocarbanilidică, gruparea azotiperidică, un alchilant puternic a unor funcţiuni organice din mediul biologic. Structura noilor combinaţii a fost confirmată de rezultatele analizei elementare şi spectrofotometrice.

The 5-mercapto-1,2,4-triazoles, in a basic medium, pass to the thiolic form, thus some S-derivatives with potential biological activity being obtained. Using 5-mercapto-3-thiocarbanilide-1,2,3-triazole-4-substituted derivatives as reactants, in the presence of sodium metoxide, substances which have biologically active groups grafted on the triazole nucleus by S in the position 5 are obtained. Some of the synthetized substances contain, besides the triazole nucleus and the thiocarbanilidic group, the azotiperidigroup, a strong alkylation agent for some organic functions in a biological medium. The structure of the new combinations has been proven by the results of the elementary and spectrophotometric analyses.

5-Меркапто-1,2,4-триазолы в щелочной среде, переходят в тиольную форму, позволяя получить S-производные с потенциальной биологической активностью. Применяя в качестве реактантов производные 5-меркапто-3-тиокарбанилидо-1,2,3-триазолов, замещенных в 4-положении были получены, в присутствии метоксида натрия, вещества с биологически активными группировками, привитыми на триазольном ядре через серу в положении 5. Часть синтезированных соединений содержит в молекуле, наряду с триазольным ядром и тиокарбанилидной группировкой азотиперину группировку, сильный алкилирующий агент для органических функций в биологической среде. Структура новых соединений была подтверждена данными элементарного анализа и спектрофотометрии.

Proprietăţile farmacodinamice remarcabile ale multor compuşi chimici cu o largă utilizare în practică sînt rezultatul interacţiunii dintre anumite grupări de atomi din molecula lor şi mediul biologic. Printre grupările funcţionale intens cercetate, prezente în molecula unor substanţe medicamentoase şi responsabile de activitatea biologică a acestora, se numără nucleul triazolic, restul de di-(β-cloretil)-amină şi cel de tiouree.

Substanţele care conţin nucleul triazolic au acţiune antituberculoasă [1], antiviralã [2], antiinflamatorie [3], citostatică [4, 5], fungicidă [6] şi hipotensivă [7].

Derivaţii de tiouree au acţiune bacteriostatică [8], antihelmitică [9], antileproasă [10], antimicotică [11] etc.

Gruparea di-(β-cloretil)-aminică este cunoscută ca fiind unul dintre cei mai activi agenţi alchilanţi, cu acţiune antitumorală [12—14]. Activitatea anticanceroasă a di-(β-cloretil)-aminelor se explică prin capacitatea acestora de a alchila o serie de componente celulare (amine, alcooli etc.) printr-o reacţie de substituţie nucleofilă. Utilizarea în chimioterapia tumorilor canceroase a substanţelor care conţin gruparea di-(β-cloretil)-aminică este însă limitată de toxicitatea mare a acesteia. O cale prin care se poate înlătura acest neajuns constă în grefarea grupării di-(β-cloretil)-aminice pe diverse suporturi organice, biologic active, lipsite de toxicitate [15—16]. Astfel, Elderfield şi Liao [17] şi Alexeeva [18] sintetizează compuşi care conţin gruparea azotiperitică grefată pe derivaţi ai acidului *p*-aminobenzoic, iar Budeanu şi colaboratorii, pe derivaţi ai acidului asparagic [19] şi glutamic [20—21].

Dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, dr. chim. VALERIU ŞUNEL şi dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Sinteza unor compuşi organici, care să conţină în moleculă grupările tiocarbanilidică şi di-(β-cloretil)-aminică grefate pe acelaşi nucleu triazolic, apare interesantă şi este justificată de rezultatele cercetărilor care se întreprind în acest domeniu. Este interesant de studiat influenţa reciprocă a acestor componente prezente în aceeaşi moleculă, precum şi contribuţia lor la activitatea biologică globală a substanţei.

Partea experimentală

5-Mercapto-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazolii-4-substituiţi (I abcd) au fost sintetizaţi prin ciclizarea aciltiosemicarbazidelor corespunzătoare în mediu bazic [22].

[3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-(carbetoxi-metil-tio)]-1,2,4-triazolul (II a)

La o suspensie de 0,05 moli (20,15 g) triazol I a în 130 ml metanol anhidru, se adaugă 0,051 moli metoxid de sodiu (MeONa) şi se agită timp de 5 min. Se adaugă 0,051 moli (2,754 g) ester etilic al acidului monocloracetic şi se continuă agitarea 4 h la temperatura de 45°C.

Se adaugă apoi 100 ml benzen şi se continuă agitarea încă 10 min. Este separat stratul de benzen, care se apală cu multă apă în pîlnia de separare şi apoi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Benzenul este distilat la presiune scăzută, iar din reziduul de la distilare este recristalizat produsul cu ajutorul eterului etilic. Randament: 88%. Este un produs alb, solubil în DMF şi xilen.

{3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-[(bis-β-cloretil)-amino--carbonil-metil-tio]}-1,2,4-triazolul (III a)

4,89 g (0,01 moli) compus II a şi 1,56 g (0,011moli) di-(β-cloretil)-amină, în 30 ml xilen, se agită la refluxare, timp de 5 h. Se formează un precipitat cristalin, galben-deschis, solubil în DMF, acetonă la cald. Randament: 78%.

După aceeaşi reţetă au fost sintetizaţi şi compuşii III bcd, cu un randament de 70—86%.

Sarea de sodiu a [3-tiocarbanilido-4-fenil-5-(carboxi-metil-tio)]-1,2,4-triazolul (IV a)

La suspensia a 8,06 g (0,02 moli) compus I a în 100 ml metanol anhidru, se adaugă 1,134 g (0,021 moli) metoxid de sodiu şi se agită 5 min. În soluţia limpede, se introduc 0,021 moli (2,446 g) sare de sodiu a acidului monocloracetic. Se refluxează sub agitare timp de 2 h. Sarea de sodiu IV a, rezultată sub formă cristalină, de culoare galben-deschis, este separată prin filtrare şi spălată cu alcool. Este uşor solubilă în apă. Randament: 93%.

În mod asemănător, au fost sintetizaţi şi compuşii IVbcd.

Sărurile de argint (V abcd)

Se dizolvă în 40 ml apă distilată 0,01 moli compus IV abcd, peste care se adaugă, treptat, sub agitare, o soluţie obţinută din 0,01 moli azotat de argint şi 75 ml apă. Se formează un precipitat voluminos, care este separat prin filtrare, spălat cu multă apă şi uscat la presiune scăzută, la 80°C.

{3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-[bis-β-cloretil)-amino--carbetoxi-metil-tio]}-1,2,4-triazolul (VI a)

Suspensia formată din 5,68 g (0,01 moli) compus V a în 20 ml dioxan anhidru este tratată cu 0,01 moli (2,043 g) tris—(β-cloretil)-amină la 35°C, sub agitare mecanică, timp de 30 min. Din soluţia de dioxan, purificată de clorura de argint prin filtrare, este precipitat cu eter etilic, compusul VI a. Este un produs alb, cristalin, solubil în dioxan, DMF, acetonă la cald. În acelaşi mod, au fost sintetizaţi şi compuşii VI bcd.

[3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-(1,2-propilenoxid-tio)]-1,2,4-tiazolul (VII a)

Amestecul format din 4,03 g (0,01 moli) compus I a, 40 ml dioxan anhidru şi 0,011 moli (0,594 g) MeONa se agită mecanic timp de 5 min. Se adaugă apoi 1,017 g (0,011 moli) γ-clor-propilenoxid şi se continuă agitarea, la temperatura de 70°C, timp de 2 h. Din soluţia obţinută, este separat, prin precipitare cu apă, compusul VIIa, de culoare maro deschis. Este solubil în dioxan, DMF. Randament: 89%.

În acelaşi mod, se obţin şi compuşii VII bcd.

{3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-[(bis-β-cloretil)-amino-2--hidroxipropil-tio]}-1,2,4-triazolul (VIII a)

Peste 0,459 g (0,001 moli) compus VIIa dizolvat în 15 ml dioxan anhidru, se adaugă 0,141 g (0,001 moli) di-(β-cloretil)-amină. Amestecul de reactanţi se agită la 110—115°C timp de 2 h, după care, adus la temperatura camerei, este tratat cu eter etilic, rezultînd un produs alb. Pentru îndepărtarea eventualelor urme de reactanţi, produsul este spălat bine cu eter. Se recristalizează din acetonă la cald. Randament: 72%.

După aceeaşi reţetă au fost sintetizaţi şi compuşii VIII bcd.

{3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-[(bis-β-cloretil)-amino-etil-tio]}-1,2,4-triazolul (IX a)

Varianta 1

La amestecul format din 0,403 g (0,001 moli) compus Ia, 15 ml. alcool etilic, 0,0594 g (0,0011 moli) MeONa şi 0,624 g (0,0011 moli) piridină se adaugă 0,204 g (0,001 moli) tris-(β-cloretil)-amină şi se agită mecanic 2 h, la temperatura de 55°C. Rezultă un precipitat galben-auriu, care este separat prin filtrare. Se spală cu acetonă şi eter etilic. Se recristalizează din DMF. Randament: 77%.

Varianta 2

0,51g (0,001 moli) compus Xa dizolvat în 20 ml dioxan anhidru este încălzit la 90°C timp de 4 h, sub agitare, împreună cu 0,141 g (0,001 moli) di-(β-cloretil)-amină şi 0,001 moli (0,079 g) piridină. Din soluţia răcită la temperatura camerei, se precipită cu eter etilic compusul IXa, care este filtrat şi spălat cu mult eter etilic.

[3-Tiocarbanilido-4-fenil-5-(2-brometil-tio)]-1,2,4-triazolul (X)

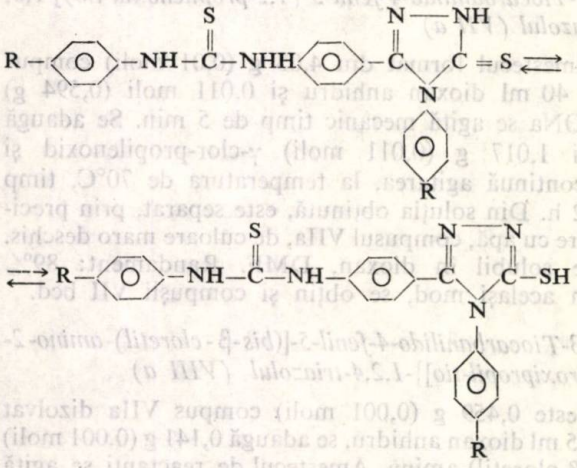
Suspensia a 4,03 g (0,01 moli) mercaptotriazol I a în 60 ml dioxan este tratată cu 0,594 g (0,011 moli) MeONa şi 1,88 g (0,01 moli) 1,2-dibrometan, sub agitare, la 100°C, timp de 3 h. Din amestecul de

reacție, adus la temperatura camerei, este precipitat cu eter anhidru, compusul X a. Produsul, de culoare galben deschis, este spălat cu apă și recristalizat din acetonă la cald. Randament: 56%.

În același mod au fost sintetizați și compușii X bcd.

Rezultate și discuții

Sinteza noilor combinații s-a realizat prin reacția dintre 5-mercapto-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazolii-4--substituiți I abcd și di- sau tris-(β-cloretil)-amină, direct sau printr-o serie de intermediari:



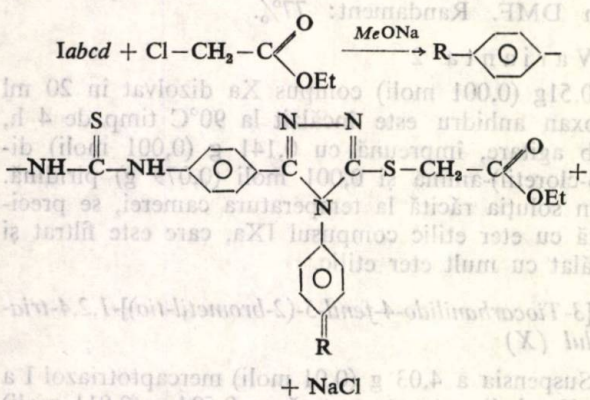
I *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

5-Mercaptotriazolii manifestă, în mediu bazic, fenomenul dublei reactivități, fapt ce explică existența centrului de reacție la atomul de sulf din poziția 5 a heterociclului.

Pentru a mări solubilitatea compușilor și, în general, pentru a facilita realizarea unor interacțiuni ale moleculei cu alte specii, gruparea di-(β-cloretil)--aminică a fost grefată pe nucleul triazolic. în prealabil, S-hidroxialchilat sau acilat.

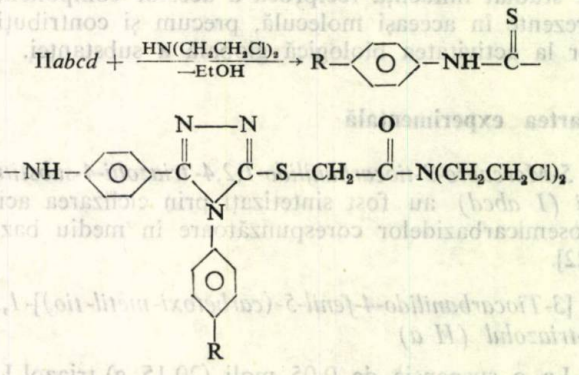
Făcînd să reacționeze 5-mercapto-3-tiocarbanilido--1,2,4-triazolii-4-substituiți I abcd cu esterul etilic al acidului monocloracetic în prezența metoxidului de sodiu, în alcool metilic anhidru, s-au obținut [3-tiocarbanilido-4-aril-5-(carbetoxi-metil-tio)]-1,2,4--triazolii II abcd:



II *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

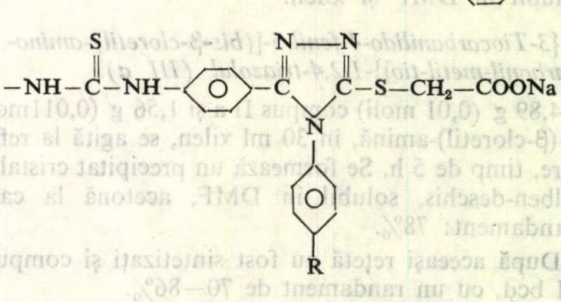
Mercaptoacetații IIabcd, după separare și purificare, au fost puși să reacționeze cu di-(β--cloretil)-amină, rezultînd {3-tiocarbanilido-4-aril-5--[(bis-β-cloretil)-aminocarbonilmetiltio]}-1, 2, 4-triazolii III abcd:



III *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

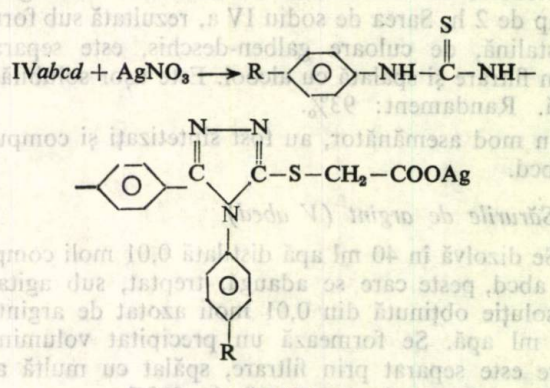
O altă serie de compuși conțin gruparea di-(β-cloretil)-amină, legată de nucleul triazolic prin intermediul atomului de sulf, sub formă esterică. Mercaptotriazolii I abcd, în reacție cu sarea de sodiu a acidului monocloracetic, conduc la sarea de sodiu a [3-tiocarbanilido-4-aril-5-(carboximetiltio)]-1,2,4-triazolii IV abcd:



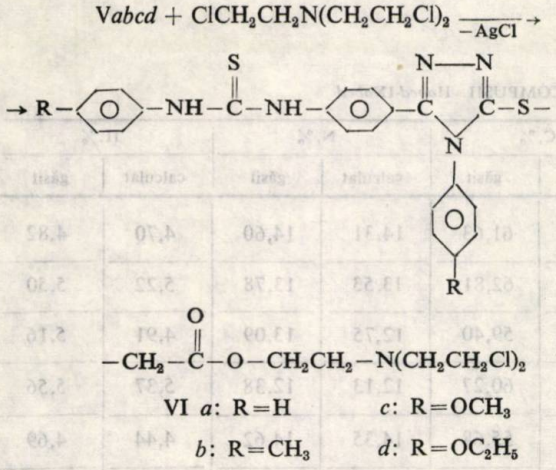
IV *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

Sărurile de sodiu IV abcd sînt trecute în sărurile de argint V abcd care, în urma reacției cu tris-(β-cloretil)--amină, se transformă în mercaptoacetații de di--(β-cloretil)-aminoetil VI abcd:



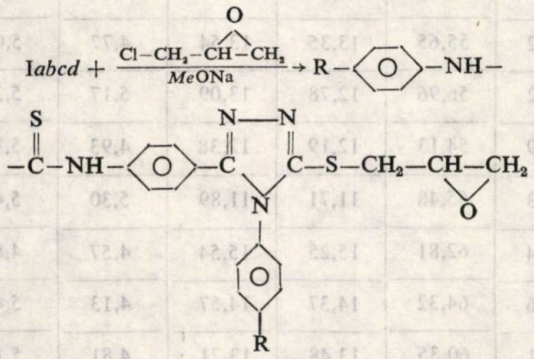
V *abcd*



VI *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

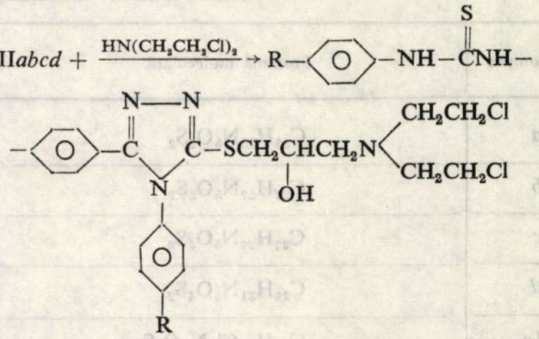
Prin reacţia mercaptotriazolilor I abcd cu γ-clor--propilenoxidul, în prezenţa metoxidului de sodiu, în dioxan anhidru la încălzire uşoară, se formează 5-(1′,2′-propilenoxidtio)-1,2,4-triazolii VII abcd:



VII *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

Di-(β-cloretil)-amina, prin atomul de hidrogen de la azot, în condiţii controlate, deschide heterociclul epoxidic din compuşii VII abcd, obţinîndu-se astfel {3-tiocarbanilido-4-aril-5-[(bis-β-cloretil)-amino-2′-hidroxipropil-tio]}-1,2,4-triazolii VIII abcd:



VIII *a*: R=H *c*: R=OCH_3

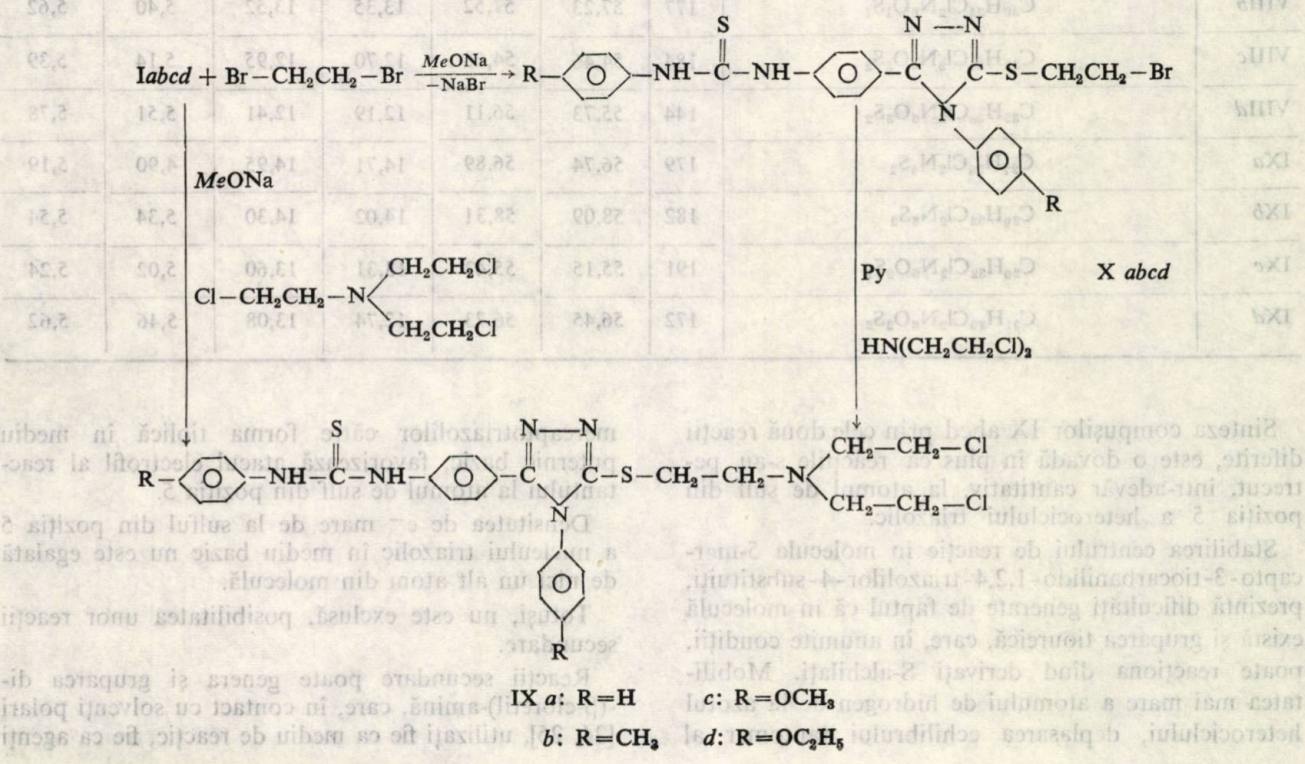
b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

Derivaţii S-alchil azotiperitici ai 1,2,4-triazolilor au fost sintetizaţi pe două căi diferite. Reacţia de eliminare a clorurii de sodiu dintre tris-(β-cloretil)-amină şi sărurile de sodiu ale 5-mercaptotriazolilor I abcd, conduce la {3-tiocarbanilido-4-aril-5-[(bis-β--cloretil)-aminoetiltio]}-1,2,4-triazolii IX abcd.

O altă cale prin care au fost sintetizaţi compuşii IXabcd, constă din reacţia 1, 2-dibrometanului cu sărurile de sodiu ale mercaptotriazolilor Iabcd, cînd rezultă derivaţi de 5-(2′-brometiltio)-1,2,4-triazol X abcd, care participă apoi la reacţia de condensare cu di-(β-cloretil)-amina.

Temperaturile de topire a compuşilor IX abcd, obţinuţi pe cele două căi, sînt identice. Amestecurile formate din compuşii sintetizaţi prin cele două metode, derivaţi de la acelaşi triazol, se topesc la temperatură fixă, aceeaşi ca şi a substanţelor pure.

Analiza chimică şi spectrofotometrică confirmă, de asemenea, faptul că, prin oricare din cele două metode, se obţine acelaşi compus IX:



IX *a*: R=H *c*: R=OCH_3

b: R=CH_3 *d*: R=OC_2H_5

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE LA COMPUȘII II*abcd*-IX*abcd*

Compus	Formulă moleculară	t.t., °C	C, %		N, %		H, %	
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
II*a*	$C_{25}H_{23}N_5O_2S_2$	189	61,35	61,63	14,31	14,60	4,70	4,82
II*b*	$C_{27}H_{27}N_5O_2S_2$	192	62,66	62,81	13,53	13,78	5,22	5,50
II*c*	$C_{27}H_{27}N_5O_4S_2$	175	59,01	59,40	12,75	13,09	4,91	5,16
II*d*	$C_{29}H_{31}N_5O_4S_2$	168	60,03	60,27	12,13	12,38	5,37	5,56
III*a*	$C_{27}H_{26}Cl_2N_6O_1S_2$	159	55,36	55,68	14,35	14,62	4,44	4,69
III*b*	$C_{29}H_{30}Cl_2N_6OS_2$	184	56,77	56,94	13,70	13,91	4,89	5,11
III*c*	$C_{29}H_{30}Cl_2N_6O_3S_2$	173	53,95	54,30	13,02	13,29	4,65	4,91
III*d*	$C_{31}H_{34}Cl_2N_6O_3S_2$	162	55,27	55,42	12,48	12,71	5,05	5,27
VI*a*	$C_{29}H_{30}Cl_2N_6O_2S_2$	167	55,32	55,65	13,35	13,54	4,77	5,01
VI*b*	$C_{31}H_{34}Cl_2N_6O_2S_2$	154	56,62	56,96	12,78	13,09	5,17	5,35
VI*c*	$C_{31}H_{34}Cl_2N_6O_4S_2$	143	53,99	54,13	12,19	12,38	4,93	5,12
VI*d*	$C_{33}H_{38}Cl_2N_6O_4S_2$	121	55,23	55,48	11,71	11,89	5,30	5,47
VII*a*	$C_{24}H_{21}O_1N_5S_2$	191	62,74	62,81	15,25	15,54	4,57	4,82
VII*b*	$C_{26}H_{25}N_5O_1S_2$	189	64,06	64,32	14,37	14,57	4,13	5,41
VII*c*	$C_{26}H_{25}N_5O_3S_2$	172	60,11	60,35	13,48	13,71	4,81	5,10
VII*d*	$C_{28}H_{29}N_5O_3S_2$	164	61,42	61,75	12,79	13,07	5,30	5,42
VIII*a*	$C_{28}H_{30}Cl_2N_6O_1S_2$	151	55,90	56,04	13,97	14,21	4,99	5,27
VIII*b*	$C_{30}H_{34}Cl_2N_6O_1S_2$	177	57,23	57,52	13,35	13,52	5,40	5,62
VIII*c*	$C_{30}H_{34}Cl_2N_6O_3S_2$	184	54,46	54,68	12,70	12,95	5,14	5,39
VIII*d*	$C_{32}H_{38}Cl_2N_6O_3S_2$	144	55,73	56,11	12,19	12,41	5,51	5,78
IX*a*	$C_{27}H_{28}Cl_2N_6S_2$	179	56,74	56,89	14,71	14,95	4,90	5,19
IX*b*	$C_{29}H_{32}Cl_2N_6S_2$	182	58,09	58,31	14,02	14,30	5,34	5,54
IX*c*	$C_{29}H_{32}Cl_2N_6O_2S_2$	191	55,15	55,42	13,31	13,60	5,02	5,24
IX*d*	$C_{31}H_{36}Cl_2N_6O_2S_2$	172	56,45	56,73	12,74	13,08	5,46	5,62

Sinteza compușilor IX abcd prin cele două reacții diferite, este o dovadă în plus că reacțiile s-au petrecut, într-adevăr cantitativ, la atomul de sulf din poziția 5 a heterociclului triazolic.

Stabilirea centrului de reacție în molecula 5-mercapto-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazolilor-4-substituiți, prezintă dificultăți generate de faptul că în moleculă există și gruparea tioureică, care, în anumite condiții, poate reacționa dînd derivați S-alchilați. Mobilitatea mai mare a atomului de hidrogen de la azotul heterociclului, deplasarea echilibrului tautomer al mercaptotriazolilor către forma tiolică în mediu puternic bazic, favorizează atacul electrofil al reactantului la atomul de sulf din poziția 5.

Densitatea de e^- mare de la sulful din poziția 5 a nucleului triazolic în mediu bazic nu este egalată de nici un alt atom din moleculă.

Totuși, nu este exclusă, posibilitatea unor reacții secundare.

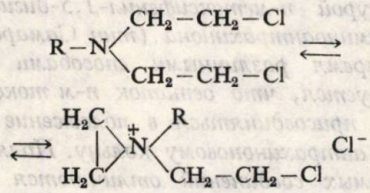
Reacții secundare poate genera și gruparea di-(β-cloretil)-amină, care, în contact cu solvenți polari [24, 25], utilizați fie ca mediu de reacție, fie ca agenți

Tabelul 2

FRECVENȚELE ÎN IR, cm^{-1}, CARACTERISTICE ÎN COMPUȘII II *abcd*—IX *abcd* (în KBr)

Compușii	Nucleul aromatic			ν C=N	ν NH	ν C=O		ν CH_2		ν C—Cl	Alte grupări
	ν C—H	ν C—C	ν C—H			COOR		asim	sim		
II	3 020	1 485	830	1 620	3 405	1 740	—	1 410	—	—	
III	3 015	1 490	835	1 615	3 390	—	1 570 1 680	1 405 2 910	2 830	670	
IV	3 015	1 485	830	1 620	3 400	—	—	1 415	—	—	ν COO^-, 1590
VI	3 020	1 480	840	1 625	3 405	1 735	—	1 410 2 915	2 835	680	
VII	3 020	1 495	840	1 620	3 395	—	—	2 915	2 840	—	ν $CH-CH_2$, 2910, 910, 825
VIII	3 015	1 490	830	1 620	3 390	—	—	2 910	2 840	685	ν CH—OH, 1095
IX	3 020	1 490	835	1 615	3 395	—	—	2 930	2 845	685	

de purificare, adoptă două structuri aflate în echilibru, azotiperita 1 și ionul ciclil de etilen-imoniu 2.



Echilibrul depinde de natura radicalului R, care, prin efectele sale electronice, va influența stabilitatea heterociclului.

Sarea de aziridiniu 2 este un reactant electrofil foarte energic, fiind promotorul unor reacții colaterale, a căror intensitate și pondere depind de condițiile de lucru.

Pentru a evita reacțiile secundare, sintezele s-au efectuat în condiții strict controlate. Reactanții utilizați în diferite etape ale sintezei au fost în raport molar de 1 : 1. Temperatura la care s-au efectuat sintezele s-a păstrat în limite stricte, la valori relativ mici.

Compușii II*abcd* — X*abcd* sînt noi, nesemnalați în literatura de specialitate. Compoziția și structura lor a fost stabilită prin analiză chimică și spectrofotometrică. Rezultatele analizei chimice sînt consemnate în tabelul 1

Analiza spectrofotometrică în infra-roșu a fost efectuată cu un spectrofotometru UNICAM SP-200, prin tehnica pastilării cu bromură de potasiu. Rezultatele confirmă realizarea noilor legături chimice. Frecvențele principalelor grupări atomice [23] sînt consemnate în tabelul 2.

Spectrele au fost interpretate comparativ cu cele ale reactanților, pentru a elimina unele erori generate de faptul că moleculele substanțelor analizate conțin un mare număr de grupări atomice, care se influențează reciproc și a căror frecvențe, în spectrele în IR, se suprapun.

Concluzii

Au fost sintetizați și caracterizați fizico-chimic o serie de derivați de 1, 2, 4-triazol, nesemnalați în literatura de specialitate, prin atacul unor reactanți electrofili la atomul de sulf fixat în poziția 5 a heterociclului triazolic din 3-tiocarbanilido-4-aril-5--mercapto-1, 2, 4-triazoli. Substanțele descrise în această lucrare, avînd în moleculă grupări bioactive, pot manifesta proprietăți farmacodinamice.

Structura lor a fost determinată prin analiză chimică și spectrală.

Bibliografie

1. CLARKSON, R. și LANDSQUIST, J., K., J. Chem. Soc., **24**, 1967, p. 2700.
2. BUU-HOI, N., P., BANG, T., V., XUONG, N., D., Chemotherapy, nr. **2**, 1961, p. 122.
3. KLOSA, Y., Arsch. Pharm., **1**, nr. 12, 1954. p. 287
4. ADAMSON, R.,H. și FARBO, S., Cancer Chemother. Rep., **52**, nr. 6, 1968, p. 617.
5. BUSHBY, S., CATTERALL, R., Brit. med. J. **1**, 1955, p. 78.
6. PESSON, M., Chem. Abstr., **59**, 6423, 1963.
7. AINSWORTH, C., și JONES, R., J. Am. Chem. Soc. **77**, 621, 1955, p. 1538.
8. TIVARI, S., SWARIOP, A., Indian Chem. Soc., **38**, 1961, p. 245.
9. COWLEY, J., Chem. Abstr. **69**, 582 f, e, 1964.
10. HARTER, P., LITALIER, F., Chem. Abst ., **57**, 91806 1962.
11. MADAN, A., G., Chem. Abstr., **26**, 4185 c 1963.
12. BERGEL, F. și STOCK, A., J. Chem. Soc., 4563, 1957.
13. PAULINKONIS, A., A., KARPAVICIUS, J., K., Izvest. Akad. Nauk S.S.S-R., Otdel. Kim. Nauk., 1969, p. 133.
14. PUSKAREVA, V., Z., LARIONOV, F., L., ALFEEVA, V. E. și KRUPENOVA, V. L., Zhur. Obschchei Kim., **33**, 1963, p. 3379.
15. SKODINSKAIA, N. E., EGUJINSKAIA, V. P., VASINA, O. S. și. KURDIUMOVA, K. M., Zhur. Obschchei Kim. **32**, 1966, p. 1205.
16. RODINA, B. L., HVOROVA, M. M. și PUȘKAREVA, V. Z., Zhur. Obshchei Kim., **34**, 1964, p. 2140.
17. ELDERFIELD, R. C. și LIAO, T. K., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4996.
18. ALEXEEVA, L. V., PUȘKAREVA, Z. V. și DIULDINA, S. N., Zhur. Obshchei Kim. **33**, 1963, p. 3145.
19. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. Iași, s. Ic. **18**, f. 2, 1972, p. 183.
20. BUDEANU, C. H. și DRUȚĂ, I., An. Șt. Univ. Iași, s. Ic, **14**, f. 2, 1968, p. 183.
21. DRUȚĂ, I. și BUDEANU, C. H., An. Șt. Univ. Iași s. Ic, **20**, f. 2, 1974 p. 47.
22. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. Șt. Univ. Iași, s. Ic **14**, f. 1, 1968, p. 81.
23. AVRAM, M. și MATEESCU, C. D. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. Tehnică., București, 1966.
24. COHEN, B., ARTSDALEN, E. R. V. și HARRIS, J., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 281.
25. BARTLETT, P. D., ROSS, S. D. și SWAIN, C. G., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2971.

Intrat în redacție: 11.III.1985

MARCELA MATEESCU
CORNELIA VOICILĂ
GINA POPESCU
CRYNETTE STULEANU
DAN BREȚCANU

Relații între capacitatea de sublimare și modul de sinteză a colorantului cu structura *p*-metoxifenil 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă

C.Z.: 547.673.1:668.812:542.49

Se prezintă sinteza colorantului cu structura p-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonei (tip Samaronblau GS) prin trei căi diferite și se constată că restul p-metoxifenil se poate lega în poziția 2- sau/și 3- la nucleul antrachinonic. Polaritățile compușilor obținuți sînt diferite, cea mai mare revenind compusului substituit în poziția 3- (orto față de NH_2), care, implicit, are o tensiune de vapori mai mică și, respectiv, o rezistență la sublimare, deci la vopsirea termosol a fibrelor poliesterice, mai mare.

***This** paper presents the synthesis of the p-methyoxyphenyl-1,5-dihydroxy-4,8-diaminoanthraquinone structured dyestuffs (Samaronblau GS type) by three different methods, the rest of p-methoxyphenyl being linked to the antraquinone nucleus in the positions 2-or/and 3-. The polarities of the obtained compounds are different, the biggest corresponding to the compound substituted in the position 3-(ortho starting from NH_2) which has a lower vapour tension and a higher sublimation resistance, therefore, a better thermosol dyeing of polyester fibres.*

Излагается в кратце синтез красителя со структурой п-метоксифенил-1,5-дигидрокси-4,8-диаминоантрахинона (тип Самарон-блау GS) тремя различными способами и констатируется, что остаток п-м токсифенил может присоединяться в положение 2-или/и 3- к антрахиноновому кольцу. Полярности получаемых соединений отличаются между собой, наибольшей обладает замещенное в положении 3-(орто по отношению к NH_2) соединение которое, вследствие этого, имеет меньшую упругость паров и соответственно, большую стойкость к сублимации, т.е. к термосольному крашению полиэфирных волокон.

Utilizarea într-o proporție tot mai largă a fibrelor sintetice, în general, și a fibrelor poliesterice, în special, ca atare sau în amestec cu fibre naturale, a impulsionat dezvoltarea rapidă a unor noi clase de coloranți cu proprietăți corespunzătoare exigențelor impuse de noile tehnici de aplicare.

Printre aceștia, coloranții de dispersie destinați vopsirii fibrelor poliesterice, care trebuie să aibă nuanțe strălucitoare, capacitate înaltă de egalizare, precum și rezistențe termice corespunzătoare, reprezintă o categorie de coloranți a căror importanță este în continuă creștere. Pentru acești coloranți, rezistența la termofixare are o importanță deosebită, vopsirea fibrelor poliesterice avînd loc prin procedeul termosol, în vase închise sub presiune, la temperaturi cuprinse între 180 și 210°C (sub punctul de topire al coloranților), în decurs de cîteva secunde.

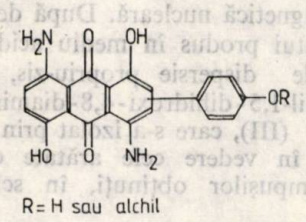
Ing. MARCELA MATEESCU, chim. CORNELIA VOICILĂ, subing. GINA POPESCU, ing. CRYNETTE STULEANU și dr. ing. DAN BREȚCANU, ICECHIM — București. Centrul de Cercetări pentru Coloranți.

În literatura de specialitate se arată că, în aceste condiții, cei mai adecvați coloranți pentru procedeul termosol sînt cei cu molecule medii [1—4], care pe de o parte, au temperaturi de sublimare suficient de ridicate, respectiv presiuni de vapori suficient de mici pentru a preveni sublimarea în aparatul de vopsire, iar pe de altă parte, posedă o capacitate bună de difuziune în fibrele poliesterice. De asemenea, se arată că temperatura de sublimare a colorantului crește, respectiv presiunea de vapori scade, pe măsură ce cresc polaritatea moleculei de colorant și numărul grupelor cu potențial pentru formarea legăturilor de hidrogen [5].

În țara noastră se fabrică în prezent un sortiment larg de coloranți de dispersie cu rezistențe termice superioare. Un interes deosebit îl prezintă nuanța de albastru pur, necesară realizării altor nuanțe de albastru, cît și a unor nuanțe obținute prin tricromie.

În literatura de specialitate [6] se semnalează o categorie de coloranți albaștri de dispersie antra-

chinonici cu astfel de caracteristici tehnice, avînd formula generală conform schemei 1 în care un rest *p*-alcoxifenil apare ca substituent în pozițiile 2 sau 3 ale 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonei, cunoscută uzual sub denumirea 4,8-diaminoantrarufină:



Schema 1

De un interes deosebit s-a dovedit a fi, în contextul acestei formule generale, colorantul comercializat ca Samaronblau GS (Firma Höechst, R.F.G.) sau Foronblau SBG (Firma Sandoz, Elveția), cu precizarea că în cercetările desfășurate în vederea obținerii acestui colorant s-a utilizat cu precădere restul *p*-metoxifenil.

Rezultate și interpretarea datelor experimentale

Fiind un derivat structural direct al 1,5-dihidroxiantrachinonei și indirect al antrachinonei, sinteza acestui colorant poate fi abordată prin diferite căi, dintre care au avut prioritate următoarele trei variante, apreciate a fi mai avantajoase din punct de vedere tehnico-economic.

Varianta A — de la antrachinonă, prin intermediul 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantrachinonei [7].

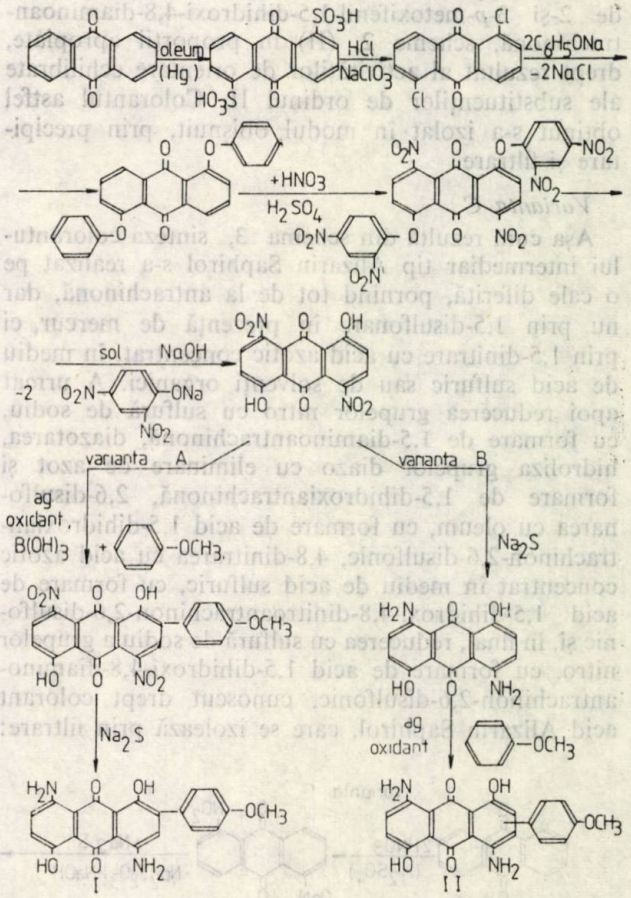
Varianta B — de la antrachinonă, prin intermediul 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonei [8, 9].

Varianta C — de la antrachinonă, prin intermediul acidului 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinon-2,6-disulfonic [10—15], cunoscut și drept colorant acid sub denumirea de Alizarin Safirol.

În cele ce urmează se prezintă sumar cele trei variante abordate, precum și influența căii de sinteză respective asupra structurii coloranților obținuți, și, implicit, asupra unor caracteristici tehnice ale acestora, îndeosebi asupra capacității de sublimare, respectiv asupra comportării colorantului la colorarea fibrelor PES prin procedeul termosol.

Varianta A

Așa cum rezultă din schema 2, sinteza produsului intermediar 4,8-dinitroantrarufina s-a realizat pe calea clasică, pornindu-se de la antrachinonă, prin următoarea succesiune de reacții: 1,5-disulfonarea cu oleum în prezență de mercur, substituirea grupelor sulfonice cu clor prin tratare cu clorat de sodiu și acid clorhidric, condensarea cu două molecule de fenol, cu formare de 1,5-difenoxiantrachinonă, nitrarea cu formare de 1,5-di(*o*, *p*-dinitro)fenoxi-4,8-dinitroantrachinonă și scindarea hidrolitică a resturilor (*o*, *p*-dinitro) fenoxi- cu formare de 4,8-dinitroantrarufină:



Schema 2

În continuare, conform variantei *A*, 4,8-dinitroantrarufina s-a condensat oxidativ cu anisolul, în mediu de acid sulfuric și în prezență de acid boric, obținîndu-se în final, cu formarea intermediară a unui complex boric, compusul cu structură 2-*p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantrachinonă, drept rezultat al activității de orientare în poziția meta față de grupa nitro, substituent tipic de ordinul II. A urmat apoi reducerea cu sulfură de sodiu a grupelor nitro, cu formarea colorantului propriu-zis, cu structura 2-*p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă schema 2, (I) care s-a izolat în modul obișnuit, prin filtrare.

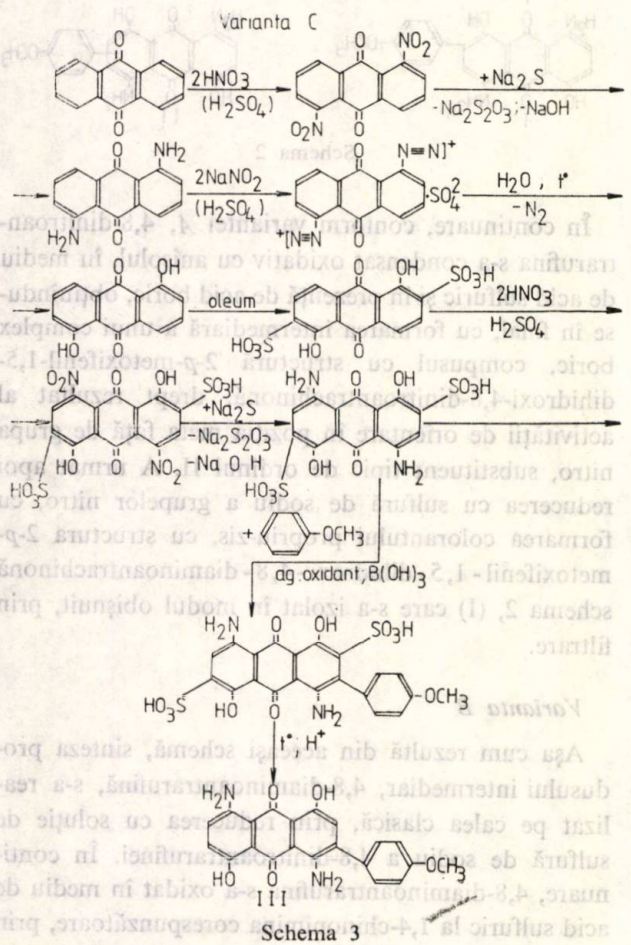
Varianta B

Așa cum rezultă din aceeași schemă, sinteza produsului intermediar, 4,8-diaminoantrarufină, s-a realizat pe calea clasică, prin reducerea cu soluție de sulfură de sodiu a 4,8-dinitroantrarufinei. În continuare, 4,8-diaminoantrarufina s-a oxidat în mediu de acid sulfuric la 1,4-chinonimina corespunzătoare, prin

tratare cu un agent oxidant adecvat, ca, de pildă, bioxidul de mangan sau cantitatea stoichiometrică necesară de 4,8-dinitroantrarufină. Chinonimina formată s-a răcit apoi la −18°C şi s-a condensat cu anisolul, obţinîndu-se în final colorantul, ca amestec de 2-şi 3-*p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă, schema 2, (II) în proporţii apropiate, drept rezultat al activităţilor de orientare echilibrate ale substituenţilor de ordinul II. Colorantul astfel obţinut s-a izolat în modul obişnuit, prin precipitare şi filtrare.

Varianta C

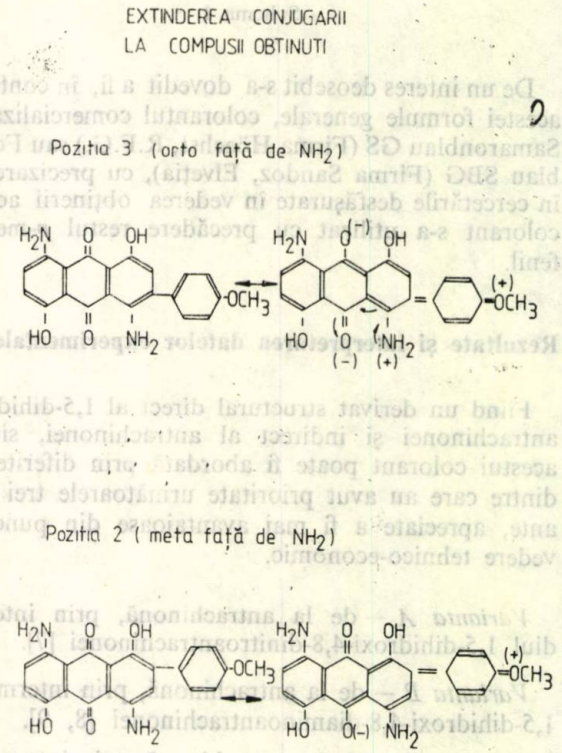
Aşa cum rezultă din schema 3, sinteza colorantului intermediar tip Alizarin Saphirol s-a realizat pe o cale diferită, pornind tot de la antrachinonă, dar nu prin 1,5-disulfonare în prezenţă de mercur, ci prin 1,5-dinitrare cu acid azotic concentrat, în mediu de acid sulfuric sau de solvenţi organici. A urmat apoi reducerea grupelor nitro cu sulfură de sodiu, cu formare de 1,5-diaminoantrachinonă, diazotarea, hidroliza grupelor diazo cu eliminare de azot şi formare de 1,5-dihidroxiantrachinonă, 2,6-disulfonarea cu oleum, cu formare de acid 1,5-dihidroxiantrachinon-2,6-disulfonic, 4,8-dinitrarea cu acid azotic concentrat în mediu de acid sulfuric, cu formare de acid 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantrachinon-2,6-disulfonic şi, în final, reducerea cu sulfură de sodiu a grupelor nitro, cu formare de acid 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinon-2,6-disulfonic, cunoscut drept colorant acid Alizarin Saphirol, care se izolează prin filtrare:



Schema 3

În continuare, colorantul intermediar obţinut s-a condensat oxidativ cu anisol, în mediu de acid sulfuric concentrat, în prezenţă de acid boric, obţinîndu-se, după descompunerea complexului boric intermediar, produsul de condensare conţinînd restul *p*-metoxifenil în poziţia 3 (orto faţă de grupa amino), structură care a fost confirmată în literatură prin rezonanţă magnetică nucleară. După desulfonarea în trepte a acestui produs în mediu acid, s-a obţinut colorantul de dispersie propriu-zis, cu structura 3-*p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă, schema 3 (III), care s-a izolat prin filtrare.

Avîndu-se în vedere cele arătate cu privire la structura compuşilor obţinuţi, în schema 4 se



Schema 4

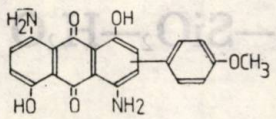
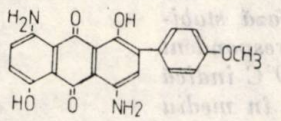
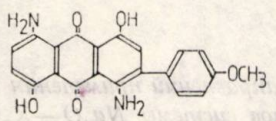
prezintă comparativ extinderea conjugării la izomerii respectivi. Din examinarea structurilor-limită se constată că în cazul cînd restul *p*-metoxifenil se leagă în poziţia 3 (orto faţă de NH_2), în afară de conjugarea între grupa metoxi şi o grupă carbonil, mai intervine concomitent şi conjugarea între grupa amino şi cealaltă grupă carbonil, conjugare care este împiedicată în cazul cînd acelaşi rest se leagă în poziţia 2 (meta faţă de NH_2). În mod corespunzător, izomerul care are acest rest legat în poziţia 3 are polaritatea mai mare decît celălalt.

Corelînd aceste particularităţi ale polarităţii celor două structuri cu indicaţiile din literatură cu privire la rezistenţa la termofixare, respectiv la sublimare, se constată o bună concordanţă, aşa cum rezultă din examinarea datelor din tabelul 1.

Într-adevăr, comparîndu-se în scara vizuală rezistenţele la termofixare, determinate experimental, respectiv modificarea nuanţei pe poliester, precum şi cedarea pe poliester, bumbac şi lînă, la 180, 200 şi

Tabelul 1

REZISTENŢA LA TERMOFIXARE

poziţia restului *p* — metoxifenil	180°				200°				210°			
	m	*pes*	*b*	*l*	*m*	*pes*	*b*	*l*	*m*	*pes*	*b*	*l*
	4—5	3—4	4—5	4—5	4	2—3	4	—	3—4	1—2	3—4	—
	4—5	5	5	5	4—5	3—4	4—5	—	4	3	4—5	—
	5	5	5	5	4—5	4—5	4—5	—	4—5	4	4—5	—

m — modificarea nuanţei; *pes* — cedare pe poliester; *b* — cedare pe bumbac; *l* — cedare pe lînă.

210°C, se constată că rezistenţele cele mai mari la sublimare şi, implicit, presiunile de vapori cele mai mici le are structura cu polaritatea cea mai mare, cu restul *p*-metoxifenil în poziţia 3 sau orto faţă de grupa amino, corespunzătoare variantei de sinteză C, prin intermediul colorantului Alizarin Saphirol.

Dimpotrivă, structura cu polaritatea mai mică, avînd acelaşi rest în poziţia 2, corespunzătoare variantei de sinteză A, prin intermediul 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantrachinonei, posedă rezistenţe la sublimare mai mici şi, implicit, presiuni de vapori mai mari, ceea ce confirmă indicaţiile din literatura de specialitate. În acelaşi context, se observă că şi colorantul reprezentînd amestecul celor două structuri, obţinut prin varianta de sinteză B, prin intermediul 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonei, prezintă, aşa cum era de prevăzut, rezistenţe la sublimare mai mici şi, implicit, o presiune totală de vapori mai mare decît a componentelor în stare pură.

Concluzii

Abordîndu-se sinteza colorantului de dispersie tip Samaronblau GS (cu structura *p*-metoxifenil-1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantrachinonă) prin trei căi diferite, s-a stabilit că, datorită efectelor de orientare, restul *p*-metoxifenil se leagă la nucleul antrachinonic în poziţiile 2- sau/şi 3-. Corespunzător acestor poziţii, polaritatea compuşilor obţinuţi este diferită, fiind maximă la compusul substituit în poziţia 3, care, implicit, posedă o tensiune de vapori mai mică şi, respectiv, o rezistenţă la sublimare, deci la vopsirea prin procedeul termosol a fibrelor poliesterice, mai mare.

Prin clarificarea acestor aspecte, s-a putut preciza calea de sinteză adecvată pentru obţinerea colorantului cu caracteristicile tehnice corespunzătoare vopsirii fibrelor poliesterice prin procedeul termosol. Această cale devine cu atît mai interesantă, cu cît evită 1,5-disulfonarea antrachinonei în prezenţă de mercur, înlocuind-o prin 1,5-dinitrare şi furnizează, totodată, şi o gamă de alţi intermediari antrachinonici valoroşi.

Bibliografie

1. MOLTENI, P. Tinctoria, nr. 6, 1971, p. 200.
2. von der ELTZ, H. U. şi HELLING, H., Textil Praxis, nr. 5, 1973, p. 279.
3. STEFANEK, O. Meliand Textilber, nr. 6, 1970. p. 707.
4. HIRNING, H. şi SCHLUTER, H., Textil Praxis, nr. 11, 1970, p. 676.
5. SALVIN, V. S. Amer. Dyestuf Rep., nr. 13, 1966, p. 490.
6. PANDHARE, E. D. şi PATIL, V. B., Indian J. Chem., 9, 1971, p. 1060.
7. * * * Brevet Franţa, nr. 1345377, 1965.
8. * * * Brevet Franţa, nr. 1400160, 1965.
9. JSDC, 84, nr. 10, 1968, p. 531.
10. FIERZ-DAVID, H. E. şi BLANGEY, L., „Grundlegende Operationen der Farbenchemie", Ed. a V-a, Wien, Springer Verlag, 1943, p. 225.
11. * * * FIAT nr. 1313, II, p. 212.
12. VENKATARAMANN, K., „The Chemistry of Synthetic Dyes", III, Acad. Press, New York — London, 1970, p. 407.
13. * * * Brevet S.U.A., nr. 3265460, 1965.
14. * * * Brevet Anglia, nr. 1048882, 1965.
15. * * * Brevet R.F.G., nr. 2231514, 1975.

Intrat în redacţie: 19.V.1986

EVELINE POPOVICI
ANIŞOARA BOLD
MARIA ALEXANDROAEI
MIHAI CRUCEANU
ALEXANDRINA BORDEIANU

Studiul stabilităţii termice şi chimice a zeoliţilor de tip ZFC sintetizaţi în sistem $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

C.Z.: 661.183.6: 66.092

Pentru diversificarea direcţiilor de utilizare a zeoliţilor sintetici din sistemul $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$, se analizează stabilitatea termică şi chimică a zeoliţilor de tip ZFC, fără corespondent natural sau sintetic. Comportarea la încălzire pînă la 1000°C indică o bună stabilitate termică a acestora. Stabilitatea chimică în mediu acid este strîns legată de conţinutul cationic şi de raportul molar K_2O/Me_2O din mediul de sinteză a zeoliţilor. Comportarea chimică, derivatografică şi adsorbtivă a produselor a evidenţiat stabilitate chimică în domeniul concentraţiilor pînă la 1,5 N HCl.

In order to diversify the applications of the synthetic zeolites in the $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ system, the thermal and chemical stability of the ZFC type zeolites is analized, without natural and synthetic correspondents. The behaviour at 1000°C shows their good thermal stability. The chemical stability in an acid medium is closely linked to the cationic content and the K_2O/Me_2O mole ratio in the synthesis medium of the zeolites. The chemical drift recording and adsorptive behaviour of the products emphasized the chemical stability in the concentration range until 1.5 N HCl.

Для расширения направлений применения синтетических цеолитов системы $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ анализируется термическая и химическая устойчивость цеолитов типа ZFC, без натурального или синтетического аналога. Поведение при нагревании до 1000 °C свидетельствует о их хорошей термической стойкости. Химическая стойкость в кислой среде тесно связана с катионным содержанием и молярным соотношением K_2O/Me_2O в среде синтеза цеолитов. Химическое, дериватографическое и адсорбтивное поведении продуктов вывило химическую стойкость в области концентраций до 1,5 N HCl.

În scopul lărgirii ariei de utilizare a zeoliţilor sintetizaţi în sistem $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2H_2O$, într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat un domeniu larg al compoziţiilor chimice reactante, obţinute din diferite surse de siliciu şi aluminiu, cu participarea Na_2O şi K_2O în diverse proporţii. În aceste condiţii s-au obţinut zeoliţi sintetici, dintre care cei denumiţi ZFC nu au corespondent natural sau sintetic. Analiza proprietăţilor structural-adsorbtive ale acestora a scos în evidenţă potenţiale utilizări în separarea gazelor şi lichidelor, îndreptăţind necesitatea unui studiu asupra stabilităţii termice şi chimice, precum şi asupra corelării acestora cu condiţiile de sinteză.

Partea experimentală

În sinteza zeoliţilor de tip ZFC, s-a utilizat, drept sursă de aluminiu, soluţie de aluminat de sodiu cu 2,748 mmoli Al_2O_3/ml şi 4,850 mmoli Na_2O/ml, iar drept sursă de siliciu, gelul de silice. Analiza chimică s-a efectuat prin absorbţie atomică (pentru sodiu şi potasiu), complexometric (pentru aluminiu) şi gravimetric (pentru siliciu).

Comportarea la încălzire a produselor, saturate în prealabil cu vapori de apă, cît şi stabilitatea termică a reţelei zeolitice au fost investigate pînă la 1000°C, prin analiză derivatografică.

Analiza structurală a produselor s-a realizat prin metoda difracţiei de raze X, iar determinarea capacităţii de adsorbţie s-a efectuat static, faţă de vaporii de apă, amoniac şi dioxid de sulf.

Pentru testarea comportării în mediu acid, respectiv bazic, zeoliţii au fost trataţi cu soluţii de acid clorhidric, respectiv hidroxid de sodiu, concentraţie 0,5—2,0 N, la temperatura camerei, timp de 24 h, folosind un raport solid/lichid = 1/10. Persistenţa structurii de sită moleculară, după tratament acid, s-a determinat atît calitativ, prin testul Helfferich [2], cît şi cantitativ, pe cale chimică, röentgeno-structurală, derivatografică şi adsorbtivă.

Dr. chim. EVELINE POPOVICI, conf. dr. chim. ANIŞOARA BOLD, chim. MARIA ALEXANDROAEI, şi prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ALEXANDRINA BORDEIANU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvineşti.

Rezultate și interpretări

Compoziția chimică a produselor sintetizate la 160°C, timp de 72 h, din amestecuri de reacție cu $SiO_2/Al_2O_3 = 15$ și, respectiv, $K_2O/Me_2O = 0{,}16-0{,}80$, evidențiază participarea concomitentă a sodiului și a potasiului la compensarea sarcinii negative a rețelei de aluminosilicat, caracterizată prin raporturi molare $SiO_2/Al_2O_3 = 3{,}42-6{,}52$ (tabelul 1).

Comportarea la încălzire evidențiază, pe de o parte, faptul că pierderea apei are loc în două trepte: în prima treaptă, cu o viteză maximă, la o temperatură în jur de 110°C, are loc pierderea apei de absorbție, iar în treapta a doua, cu o viteză maximă, la o temperatură în jur de 240°C, are loc pierderea apei de cristalizare. Capacitatea de adsorbție, evaluată derivatografic, este de 13—14%. Pe de altă parte, derivatogramele scot în evidență stabilitatea termică deosebită a acestor structuri, care nu se prăbușesc pînă la 1000°C. Acest fapt constituie o particularitate a zeoliților de tip ZFC, fiind cunoscut faptul că marea majoritate a zeoliților sintetizați în sistem $Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ au stabilitate termică în jur de 350°C (fig. 1).

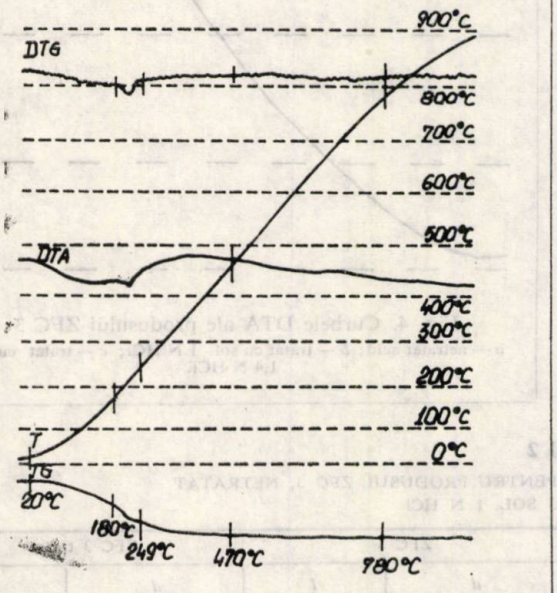


Fig. 1. Derivatograma produsului ZFC 3.

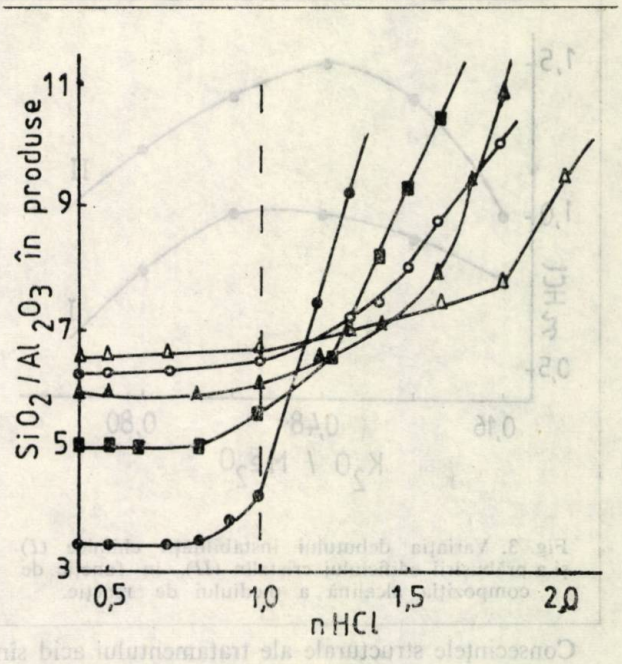


Fig. 2. Influența tratamentului acid asupra compoziției chimice a produselor:
● — ZFC 1; ▲ — ZFC 2; △ — ZFC 3; ○ — ZFC 4; ■ — ZFC 5.

Compoziția chimică a produselor tratate acid, evaluată prin valoarea raportului molar SiO_2/Al_2O_3, indică mai multe stadii de transformare a produselor, în funcție de concentrația mediului acid utilizat (fig. 2). Se observă că, la valori ale concentrației soluției acide $c < 0{,}8$ N, nu se remarcă schimbări profunde, fapt ce indică domeniul stabilității chimice depline. La concentrații de circa 0,8—1,0 N, începe fenomenul de creștere lentă a valorii raportului molar SiO_2/Al_2O_3 în produse, fapt interpretat ca fiind o măsură a debutului instabilității chimice, datorat dizolvării aluminiului din rețea. Creșterea bruscă a valorii SiO_2/Al_2O_3 din faza solidă, a fost interpretată ca fiind o măsură a distrugerii edificiului cristalin.

Curba variației debutului instabilității chimice și curba de distrugere a edificiului cristalin, în funcție de compoziția alcalină a mediului de reacție (fig. 3), scot în evidență faptul că pentru a se obține produse stabile în mediu acid, sinteza trebuie efectuată la valori $K_2O/Me_2O = 0{,}3-0{,}6$; cationul K^+ avînd rază ionică (1,33 Å) mai mare decît Na^+(0,48Å) stabilizează structura.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A AMESTECURILOR REACTANTE ȘI A PRODUSELOR OBȚINUTE

Produs	Compoziția molară inițială				Condiții de sinteză		Compoziția molară a produselor	
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Me_2O^*}{SiO_2}$	$\frac{K_2O}{Me_2O^*}$	$\frac{H_2O}{Me_2O^*}$	temp., °C	timp, h	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Me_2O^*}$
ZFC 1	15,00	0,88	0,16	15	160	72	3,42	0,348
ZFC 2	15,00	0,88	0,32	15	160	72	5,97	0,388
ZFC 3	15,00	0,88	0,48	15	160	72	6,52	0,508
ZFC 4	15,00	0,88	0,64	15	160	72	6,37	0,546
ZFC 5	15,00	0,88	0,80	15	160	72	5,02	0,348

$Me_2O^* = K_2O + Na_2O$

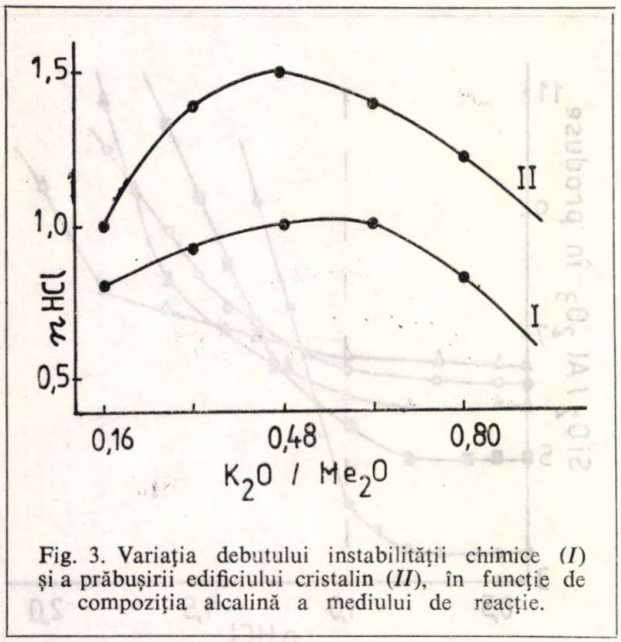


Fig. 3. Variația debutului instabilității chimice (*I*) și a prăbușirii edificiului cristalin (*II*), în funcție de compoziția alcalină a mediului de reacție.

Consecințele structurale ale tratamentului acid sînt evidențiate și de tabelul 2, în care se prezintă spectrele de difracție a razelor X pentru un produs inițial ZFC și după tratare cu soluție HCl 1 N, observîndu-se modificări ale liniei caracteristice cu $I/I_0 = 100$ de la 3,1818 și apariția unor linii noi în spectrul de vibrație.

Transformările structurale survenite în decursul tratamentului acid se oglindesc și în comportarea derivatografică a probelor tratate acid (fig. 4). Se observă că picul endotermic, caracteristic pierderii apei de cristalizare, dispare în urma tratării cu soluție 1,4 N HCl, fapt ce poate fi interpretat ca fiind o reflectare a transformărilor structurale survenite în decursul tratamentului acid.

O evaluare calitativă a rezistenței în mediu acid a produselor studiate a fost efectuată prin testul Helfferich. În acest sens, probele obținute în urma tratamentului acid au fost trecute în forma cationică Ag^+, iar apoi tratate cu soluții de tetrabutilamoniu. Prin precipitarea Ag^+ sub formă de AgCl și datorită excluderii ionului de tetrabutilamoniu, are loc schimbul ionic cu H_3O^+, provenit din disocierea moleculelor de apă. Cunoscîndu-se că valorile *p*H, cuprinse între

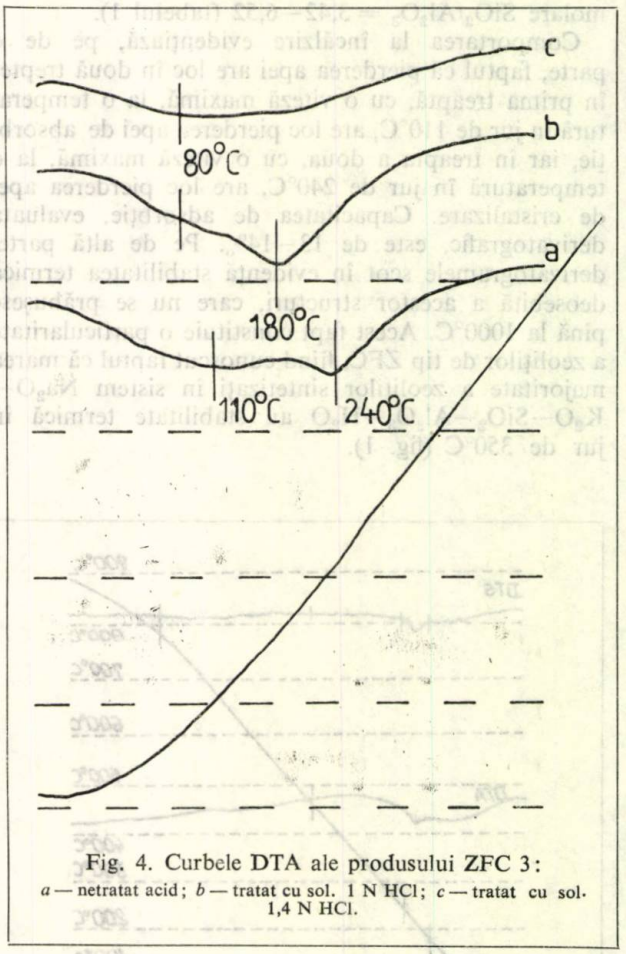


Fig. 4. Curbele DTA ale produsului ZFC 3:
a — netratat acid; *b* — tratat cu sol. 1 N HCl; *c* — tratat cu sol. 1,4 N HCl.

Tabelul 2

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X PENTRU PRODUSUL ZFC 3, NETRATAT ȘI TRATAT ACID CU SOL. 1 N HCl

ZFC 3		ZFC 3 tratat		ZFC 3		ZFC 3 tratat	
d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
8,1696	*m*	8,1696	*m*	3,1552	*fs*	—	—
—	—	7,6220	*m*	2,9587	*m*	2,9453	*i*
7,1665	*i*	7,1665	*i*	—	—	2,8678	*m*
5,5679	*s*	5,5679	*i*	2,7394	*s*	—	—
5,0122	*m*	—	—	2,6882	*s*	2,7056	*m*
4,2955	*s*	4,3708	*i*	2,5629	*fs*	2,5530	*m*
4,0919	*fs*	—	—	2,5477	*fs*	—	—
—	—	3,7855	*s*	2,5238	*fs*	—	—
3,6775	*s*	—	—	2,4111	*fs*	—	—
—	—	3,5870	*m*	2,3410	*s*	2,3480	*s*
3,2545	*i*	—	—	—	—	—	—
3,1816	*fi*	3,1896	*m*	—	—	—	—

9 şi 11, sînt specifice structurii de sită moleculară, se poate aprecia că şi această posibilitate de investigaţie a permis evidenţierea stabilităţii chimice a zeoliţilor studiaţi (tabelul 3).

Tabelul 3

VALORILE TESTULUI HELFFERICH

HCl, N	Produs		
	ZFC 2	ZFC 3	ZFC 4
0,5	10,95	11,0	10,90
0,8	10,95	10,70	10,90
1,0	9,90	9,90	10,90
1,2	9,80	9,80	9,60
1,5	9,80	9,10	7,00
1,7	8,60	1,10	7,00
1,8	7,30	8,32	6,40

Influenţa tratamentului acid s-a evidenţiat şi asupra capacităţii de adsorbţie faţă de vaporii de apă (fig. 5) şi faţă de dioxidul de sulf (fig. 6). Se remarcă o creştere uşoară a valorii capacităţii de adsorbţie în urma tratării cu soluţii acide diluate ($c < 1{,}0$ N), valoare explicată pe baza procesului de schimb ionic $Me^{+} \rightarrow H^{+}$ proces care conduce la o mărire uşoară a golurilor interne din structură. La concentraţiile la care are loc degradarea structurii zeoliţilor are loc şi o descreştere evidentă a capacităţii de adsorbţie.

Comportarea zeoliţilor în mediu bazic, cercetată în domeniul 0,5—2,0 N NaOH, la temperatura camerei, a evidenţiat faptul că zeoliţii de tip ZFC sînt stabili în mediu bazic. Analizele difractometrice, derivatografice şi chimice nu au evidenţiat modificări esenţiale.

Concluzii

Avînd în vedere comportarea la încălzire, pînă la 1000°C, se poate aprecia că zeoliţii de tip ZFC sînt stabili termic.

Stabilitatea chimică în mediu acid este strîns legată de conţinutul cationic şi de raportul molar K_2O/Me_2O din mediul de sinteză a zeoliţilor. Cele mai stabile structuri se obţin la rapoarte molare $K_2O/Me_2O = 0{,}3-0{,}6$. Comportarea chimică, derivatografică şi adsorbivă a produselor a evidenţiat stabilitate chimică în domeniul concentraţiilor de pînă la 1,5 N HCl.

În mediu bazic, la temperatura camerei, zeoliţii de tip ZFC sînt stabili, caracterul de sită moleculară, proprietăţile structural-adsorbtive nu se modifică.

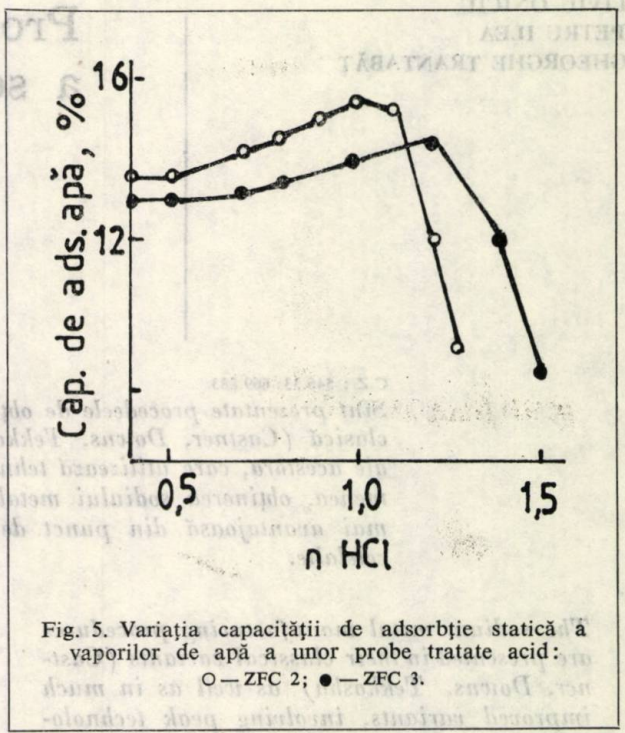


Fig. 5. Variaţia capacităţii de adsorbţie statică a vaporilor de apă a unor probe tratate acid: ○ — ZFC 2; ● — ZFC 3.

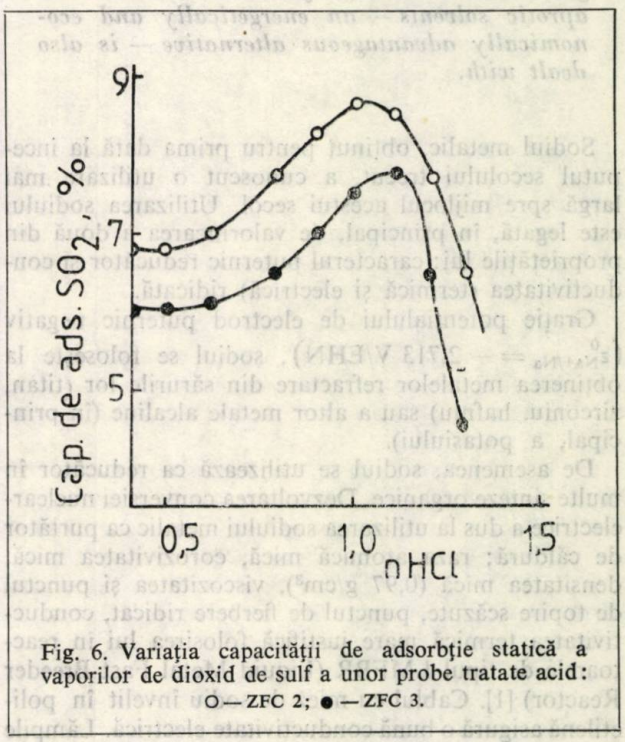


Fig. 6. Variaţia capacităţii de adsorbţie statică a vaporilor de dioxid de sulf a unor probe tratate acid: ○ — ZFC 2; ● — ZFC 3.

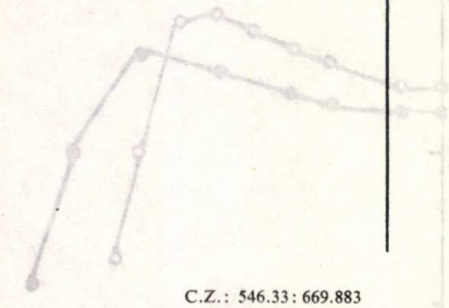
Bibliografie

1. POPOVICI, E., CRUCEANU, M., VASILE, A., ALEXANDROAEI, M., BÎLBA, N., Lucr. Conf. „SLOZEO'84", Vysoké Tatry, Cehoslovacia, 2, 1984, p. 18.
2. HELFFERICH, F., J. Phys. Chem., 69, 1965, p. 1178.
3. BOGDANOVA, M., Geology and Geophysics, 4, 1968, p. 44.
4. ALEXANDROAEI, M., CRUCEANU, M., POPOVICI, Ev., BÎLBA, N., Lucr. Simp. „Zeoliţii în tehnologia modernă", Iaşi, 1983, p. 66.
5. OVSEPYAN, M. F., JDANOV, S. P. „Teoliti ih sintez svoistva i primenenie", Ed. Nauka, 1956, p. 140.

Intrat în redacţie: 13.XI.1985

LIVIU ONICIU
PETRU ILEA
GHEORGHE TRANTABĂŢ

Procedee de obţinere a sodiului metalic



C.Z.: 546.33: 669.883

Sînt prezentate procedeele de obţinere a sodiului metalic în varianta clasică (Castner, Downs, Tekkasha) şi variante mult îmbunătăţite ale acestora, care utilizează tehnologii de vîrf. Este abordată, de asemenea, obţinerea sodiului metalic din solvenţi aprotici, alternativă mai avantajoasă din punct de vedere energetic şi economic decît celelalte.

The sodium metal manufacturing procedures are presented in their classical variants (Castner, Downs, Tekkosha) as well as in much improved variants, involving peak technologies. The obtaining of metallic sodium in aprotic solvents — an energetically and economically advantageous alternative — is also dealt with.

Приводятся способы получения металлического натрия в классическом варианте (Кэстнер, Даунс, Теккиша), как и на много улучшенные варианты, использующие передовые технологии. Затрагивается также, получение металлического натрия в непротонных растворителях, энергетически и экономически более выгодный альтернатив чем другие.

Sodiul metalic, obţinut pentru prima dată la începutul secolului trecut, a cunoscut o utilizare mai largă spre mijlocul acestui secol. Utilizarea sodiului este legată, în principal, de valorificarea a două din proprietăţile lui: caracterul puternic reducător şi conductivitatea (termică şi electrică) ridicată.

Graţie potenţialului de electrod puternic negativ ($\varepsilon^0_{Na^+/Na} = -2{,}713$ V/EHN), sodiul se foloseşte la obţinerea metalelor refractare din sărurile lor (titan, zirconiu, hafniu) sau a altor metale alcaline (în principal, a potasiului).

De asemenea, sodiul se utilizează ca reducător în multe sinteze organice. Dezvoltarea conversiei nuclear-electrice a dus la utilizarea sodiului metalic ca purtător de căldură; raza atomică mică, corozivitatea mică, densitatea mică (0,97 g/cm^3), viscozitatea şi punctul de topire scăzute, punctul de fierbere ridicat, conductivitatea termică mare justifică folosirea lui în reactoarele de tipul LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor) [1]. Cablul cu miez de sodiu învelit în polietilenă asigură o bună conductivitate electrică. Lămpile cu vapori de sodiu sînt preferate celorlalte surse de lumină.

Producţia mondială de sodiu metalic este greu de estimat, deoarece numai o cantitate mică din metal ajunge să fie comercializată, iar utilizarea lui în reactoarele nucleare face ca informaţiile legate de producţia de sodiu să fie tot mai rare.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. PETRU ILEA, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Cluj-Napoca.
Ing. GHEORGHE TRANTABĂŢ. Întreprinderea Metalurgică de Metale Neferoase.

În tabelul 1, este prezentată evoluţia producţiei mondiale de sodiu metalic pînă în 1970 [2, 3].

Tabelul 1

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE SODIU METALIC, t/an

Anul	Producţia mondială
1855–1885	6–7
1905	3 600
1930	25 000
1956	150 000
1970	220 000

Datorită reactivităţii sale mari (potenţial de electrod foarte negativ), sodiul nu poate fi preparat prin reducere electrochimică din soluţiile apoase ale compuşilor lui (săruri, hidroxid), ceea ce a determinat dezvoltarea unor alternative în topituri de compuşi anhidri ai metalului. Recent, se semnalează cercetări asupra electrolizei în solvenţi aprotici, organici sau anorganici.

Electroliza hidroxidului de sodiu topit

Istoria preparării sodiului metalic prin electroliza NaOH topit are ca punct de plecare anul 1807. Davy [4], iar procedeul industrial a fost elaborat în 1890 de Castner; acest procedeu a stat la baza fabricării sodiului metalic în perioada 1890–1930.

Reacţiile care au loc la electrozi sînt următoarele:

la catod: $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$ (1)

la anod: $2HO^- - 2e^- \longrightarrow 1/2\ O_2 + H_2O$ (2)

sau, reacţia globală:

$$2NaOH \longrightarrow 2Na + 1/2\ O_2 + H_2O \quad (3)$$

Sodiul fiind foarte solubil în electrolit, difuzează la anod, unde are loc reacţia cu apa formată:

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2\ H_2 \quad (4)$$

Dacă întreaga cantitate de apă ce se formează reacţionează cu sodiul metalic, în conformitate cu reacţia (4), atunci reacţia globală, pe celulă, va fi dată de suma reacţiilor (3) şi (4):

$$NaOH \longrightarrow Na + 1/2\ O_2 + 1/2\ H_2 \quad (5)$$

ceea ce face ca randamentul de curent teoretic să fie numai 50%. În realitate, randamentul de curent

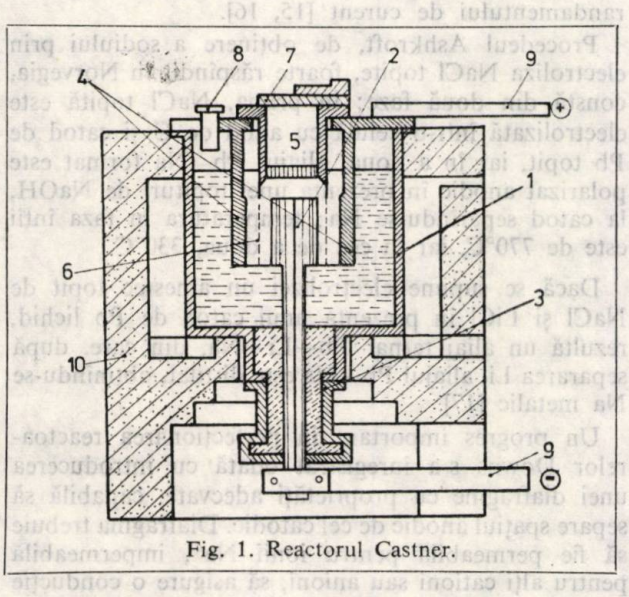


Fig. 1. Reactorul Castner.

scade sub 50% din cauza reacţiei dintre sodiu şi apă, din cauza electrolizei apei (deoarece tensiunea de descompunere a apei este mai mică decît a hidroxidului de sodiu) şi din cauza altor reacţii.

Deoarece temperatura de topire a NaOH este destul de ridicată (318°C), electrolitului i se adaugă Na_2CO_3 în concentraţie de circa 17%, cînd se reuşeşte menţinerea topiturii sub 280°C.

Reactorul Castner (fig. 1) constă dintr-un rezervor cilindric de oţel *1* prevăzut la partea inferioară cu un catod de cupru sau fier *2* izolat de cuvă şi fixat în tubul *3* cu ajutorul NaOH solidificat.

Prin partea superioară, se introduce în rezervor anodul cilindric de nichel *4*, care înconjoară catodul. Anodul este montat solidar cu capacul, care este izolat şi separat de rezervor cu azbest. Curentul este vehiculat de barele *9*. Deasupra catodului este aşezat cu cilindru de oţel *5*, cufundat cu capătul său inferior sub nivelul electrolitului, care serveşte drept colector de sodiu. La marginea inferioară a cilindrului de colectare, este suspendată o sită de nichel *6*, care separă catodul de anod şi frînează difuziunea sodiului spre anod. Sodiul se ridică la suprafaţă şi se adună în cilindrul colector; periodic, sodiul se scoate prin dispozitivul de evacuare *7*. Prin supapa *8*, se elimină gazele care se formează (H_2 şi O_2). Reactorul este montat într-o zidărie de cărămidă *10* încălzită cu gaze de ardere (la amorsarea reactorului).

Principalii parametri de operare ai unui asemenea reactor electrochimic sînt [2, 4]:

— sarcina reactorului, kA	1 300—9 000
— tensiunea celulei, V	3,6—5
— randament de curent, %	36—46
— temperatură, °C	300—320
— densitatea de curent catodică, A/m²	70—200
— densitatea de curent anodică, A/m²	60—150

Pericolul de explozie limitează dimensiunile celulelor, motiv pentru care instalaţiile industriale cuprind 30—60 de celule legate în serie.

Randamentul de curent scăzut, pericolul de exploă zie, precum şi utilizarea NaOH, o materie primscumpă, au făcut ca în ultimele decenii procedeul Castner să fie din ce în ce mai puţin utilizat.

Studiile efectuate la mijlocul deceniului trecut [5] au readus, cel puţin în atenţia cercetării, procedeul de obţinere a sodiului metalic din NaOH.

Hidroxidul de sodiu, purificat pînă la un conţinut de KOH de 0,003%, a fost supus electrolizei în topitură, într-o celulă cu anod de nichel şi o diafragmă de β-alumină, la o temperatură de 356°C, o tensiune de 3,4—3,7 V, rezultînd sodiu de puritate 99,9%, cu un randament de curent de 99,5%.

Electroliza clorurii de sodiu topite

Dezavantajele menţionate la obţinerea sodiului metalic din NaOH au determinat orientarea cercetărilor spre alte materii prime (în primul rînd spre NaCl). Downs a brevetat în 1924 celula care îi poartă numele, în care sodiul metalic se obţine prin electroliza topiturii de NaCl [6].

Reacţiile care au loc la electroliza NaCl topite sînt:

la catod: $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$; (6)

la anod: $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow 2Cl$; (7)

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2.$$

Pe lîngă reacţiile (6) şi (7), au loc o serie de reacţii secundare nedorite, care conduc la peroxid de sodiu clorat şi clorură de sodiu, în urma reacţiilor sodiului metalic cu oxigenul atmosferic, electrolitul şi, respectiv, clorul. De asemenea, la anod se poate forma CO_2, care cu clorul formează fosgen [4].

Celulele Downs au fost puse în funcţiune în 1928 în S.U.A. şi asigurau, în 1930, jumătate din producţia mondială de sodiu [7]. Primele celule Downs instalate la uzinele Du Pont aveau o formă paralelipipedică, dar, ulterior, s-a trecut la construcţia celulelor cu secţiune circulară.

Reactorul Downs (fig. 2) constă dintr-un cilindru de oţel *1*, căptuşit cu cărămidă refractară *2*. Anodul *3* este plasat la partea inferioară, central, iar catodul *4*. concentric, exterior anodului.

Atît anodul cît şi catodul pot fi prevăzuţi cu sisteme de răcire înglobate în barele de alimentare cu curent electric *5*, *6*. Diafragma interelectrodică *7* este fixată de ansamblul colector *8*. Acesta din urmă este format din rezervoare şi camere destinate colectării produ-

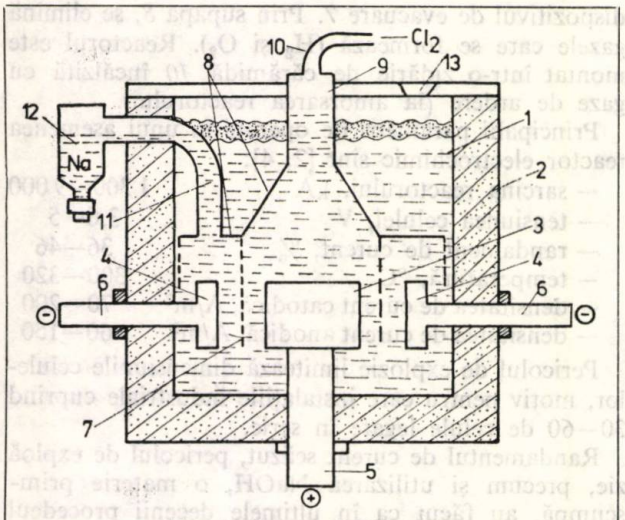


Fig. 2. Reactorul Downs.

şilor de electroliză în compartimente separate. Clorul se colectează în domul *9* şi trece apoi la conducta de clor *10*. Sodiul metalic, mai uşor decît electrolitul, este împins în sus prin conducta colectoare *11*, care îl duce la rezervorul *12*.

Alimentarea cu electrolit proaspăt se face prin deschiderea capacului reactorului *13*.

Dificultatea cea mai mare la începutul implementării procedeului Downs a constituit-o temperatura ridicată la care se desfăşoară electroliza. Clorura de sodiu se topeşte la 801°C, foarte aproape de temperatura de fierbere a sodiului 880°C, aceasta din urmă avînd la 815°C o presiune de vapori de 0,5 atm, condiţii în care metalul ar fi trecut, practic total, în stare de vapori şi ar fi ars în atmosferă. În acelaşi timp, la temperatură ridicată difuziunea sodiului în electrolit duce la recombinarea sa cu clorul. Dificultatea a fost înlăturată prin utilizarea unui amestec de săruri, care permite operarea la temperaturi mai scăzute, fără să compromită în mod deosebit puritatea sodiului obţinut. Dacă se foloseşte un amestec de NaCl 42% şi $CaCl_2$ 58%, se poate lucra la 590—600°C. Metalul depus conţine calciu, iar purificarea este relativ uşoară, deoarece solubilitatea calciului în sodiu lichid este la 110°C sub 0,04%. Solubilitatea sodiului în electrolit nu este mare, iar randamentul de curent poate să ajungă pînă la 80% [8].

S-a propus şi utilizarea altor amestecuri saline binare: astfel, folosind un electrolit ce conţine 12—40% NaCl şi 88—60% $ZnCl_2$ electroliza a fost condusă la ~300°C, obţinîndu-se sodiu metalic de 99,99% cu un randament de curent de 90% [9]. Nu se semnalează încă aplicarea industrială a unui asemenea procedeu. Cercetări recente [10] au arătat că este posibilă obţinerea de sodiu cu un conţinut mai scăzut de calciu, dacă se utilizează un electrolit ternar de următoarea compoziţie: 24—34% NaCl, 65—70% $BaCl_2$ şi restul $CaCl_2$. Un asemenea electrolit permite scăderea concentraţiei de calciu în sodiu la 0,1%. Au fost experimentate, de asemenea, şi amestecuri ternare de tipul NaCl—LiCl—KCl [11, 12]; lucrînd cu un electrolit format din 6—12% NaCl, 30—55% KCl şi restul LiCl, procedeul poate fi condus la 400—500°C. În acest caz, însă, sodiul este impurificat cu K şi Li.

În dorinţa de a reduce cît mai mult conţinutul de Ca în sodiul metalic şi de a asigura în acelaşi timp operarea la temperaturi scăzute (temperatura de topire a amestecurilor saline fiind influenţată de conţinutul de sare de calciu al acestora) au fost experimentate şi amestecuri cuaternare [13, 14]. Folosind o celulă Downs şi electrolizînd o topitură ce conţine NaCl 31—36%, $CaCl_2$ 28—35%, $SnCl_2$ 21—45% şi restul $BaCl_2$ [13], se obţine un sodiu cu 0,07—0,2% Ca. Cu un electrolit format din NaCl 29%, $BaCl_2$ 48,5%, $CaCl_2$ 18% şi restul KCl, se obţine sodiu cu numai 0,25—0,5% K şi Ca [14].

Pe lîngă cercetări întreprinse în scopul găsirii unei compoziţii optime a electrolitului, s-au depus eforturi şi pentru găsirea de noi soluţii legate de natura electrozilor. În acest sens, s-a constatat că folosirea catodului lichid de Pb se soldează cu îmbunătăţirea randamentului de curent [15, 16].

Procedeul Ashkroft, de obţinere a sodiului prin electroliza NaCl topite, foarte răspîndit în Norvegia, constă din două faze: în prima, NaCl topită este electrolizată într-o celulă cu anod de C şi catod de Pb topit, iar în a doua, aliajul Pb—Na format este polarizat anodic în prezenţa unei topituri de NaOH, la catod separîndu-se Na; temperatura în faza întîi este de 770°C, iar în cea de a doua, 330°C.

Dacă se supune electrolizei un amestec topit de NaCl şi LiCl în prezenţa unui catod de Pb lichid, rezultă un aliaj ternar Pb—Li—Na, din care, după separarea Li, aliajul Pb—Na este distilat, obţinîndu-se Na metalic [17].

Un progres important în perfecţionarea reactoarelor Downs s-a înregistrat odată cu introducerea unei diafragme cu proprietăţi adecvate, capabilă să separe spaţiul anodic de cel catodic. Diafragma trebuie să fie permeabilă pentru ionii Na^+, impermeabilă pentru alţi cationi sau anioni, să asigure o conducţie ridicată şi să fie rezistentă la coroziunea puternică a electrolitului.

S-a constatat că materialele ceramice policristaline de tipul aluminei au proprietăţi corespunzătoare acestor cerinţe. Un astfel de reactor electrochimic a fost brevetat de Kuhn [18]. Electrolitul utilizat a fost un amestec echimolecular de NaCl şi $AlCl_3$. Reactorul Kuhn (fig. 3*a*) este constituit din compartimentul anodic *1* delimitat de pereţii *2*, de capacul *3* şi diafragma din β-alumină *4;* de partea opusă diafragmei se află spaţiul catodic *5*.

Diafragma este construită dintr-o ramă de oţel *6*, în care sînt fixate plăcile *7* de ß-alumină (fig. *3b*). Rama diafragmei este prinsă de pereţii *2*, prin elementul de îmbinare *8*. Anozii *9* sînt suspendaţi de barele de curent *10*, care sînt înconjurate de domurile de clor *11*, prevăzute cu ţevi de evacuare *12*. Alimentarea cu electrolit se face prin deschiderea *13* din capacul celulei. Spaţiul dintre carcasele de oţel *14* şi *15* este umplut cu cărămidă *16*, pentru izolare termică. Spaţiul liber *17* dintre *2* şi *14*, prevăzut cu ţevi de intrare *18*, respectiv, de ieşire *19*, este destinat asigurării regimului termic optim. Sodiul lichid format în timpul electrolizei în spaţiul *5* se ridică prin

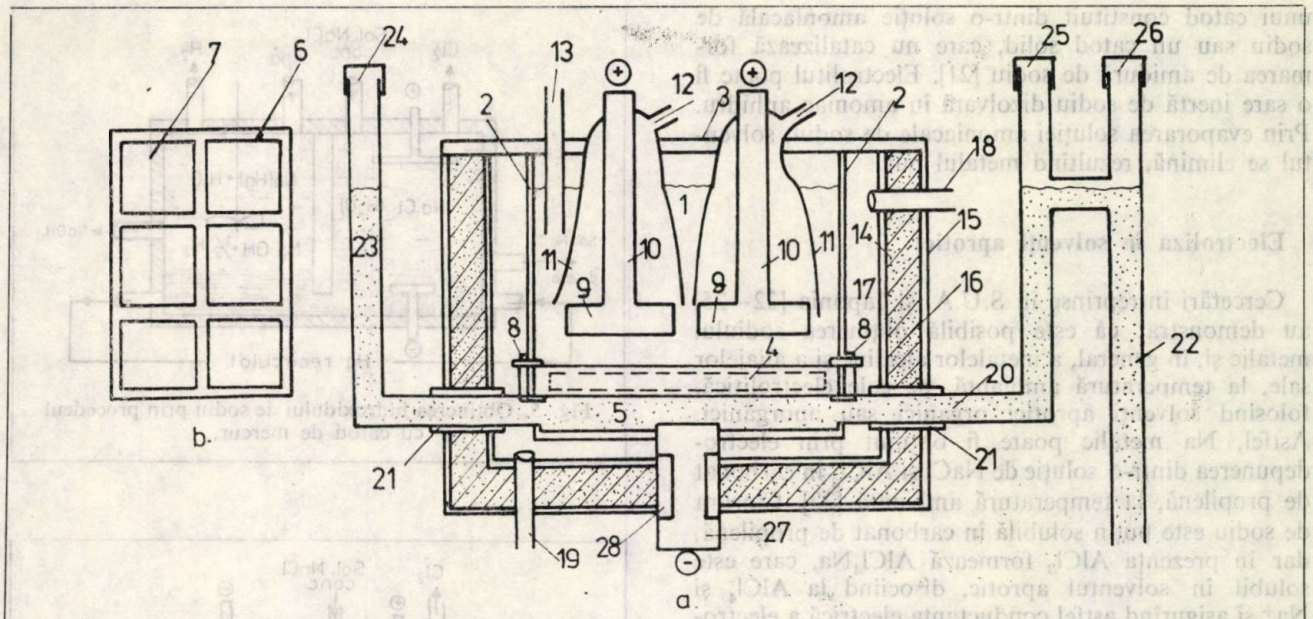


Fig. 3. Reactorul Kuhn.

conducta *20*, trecînd prin mediul de izolare electrică *21* şi ţeava *22* spre rezervorul de sodiu lichid.

Conductele *23—26* sînt destinate umplerii compartimentului catodic cu sodiu lichid, înainte de pornire. Bara de curent a catodului *27* montată la partea inferioară a reactorului este izolată de corpul acestuia prin elementul de izolare electrică *28*. Principalul dezavantaj al reactorului Kuhn constă în aceea că transferul de sarcină de la catod la ionii de Na^+ are loc la interfaţa catod-diafragmă, ceea ce determină coroziunea celei din urmă. Acest dezavantaj este înlăturat în cazul rectorului conceput de M i n c k [*19*].

Elementul de noutate adus de M i n c k este ilustrat în figura *4*. Celula este formată din două compartimente: cel dintîi este limitat de un vas din oţel inoxidabil, izolatorii *3* şi *4* şi diafragma *5* conductibilă pentru cationi, de obicei din β-alumină. Al doilea compartiment *6* este limitat de vasul *7* tot din oţel inoxidabil, izolatorii *3* şi *4*, electrolitul solid *5* şi un strat de electrolit topit numit electrolit secundar *8*. Acest electrolit secundar este conductibil pentru ionii Na^+, insolubil în metalul topit obţinut şi nu reacţionează cu sodiul topit. El este un amestec ternar $NaCl—BaCl_2—CaCl_2$ ce se topeşte la 438°C. Electrolitul secundar topit este menţinut în matricea poroasă *9*, care nu se corodează. Aceasta trebuie să fie mai uşor udată de către electrolitul secundar decît metalul topit; de asemenea, trebuie să fie inertă faţă de metalul topit şi faţă de electrolitul solid (β-alumină). Nitrura de bor răspunde foarte bine acestor cerinţe. Conducta *10* serveşte la introducerea electrolitului secundar topit.

La pornirea celulei, se introduce sarea topită *11* prin conducta *12*. Electrodul *13* din grafit este conectat la polul pozitiv al unei surse de curent continuu, iar electrodul *14*, la polul negativ. Sarea sărăcită în sodiu *11* şi sodiul topit *15* sînt evacuate din celulă prin conductele *16*, respectiv, *17*. În cazul celulei descrise, reducerea Na^+ are loc la interfaţa metal topit-electrolit secundar evitînd astfel coroziunea diafragmei de β-alumină. Din păcate, extrapolarea industrială a unei asemenea celule este foarte dificilă.

Electroliza amalgamului de sodiu

Începînd din 1959, firma japoneză Tekkosha a finanţat cercetări pentru realizarea unui procedeu de obţinere a sodiului metalic din amalgamul de sodiu,

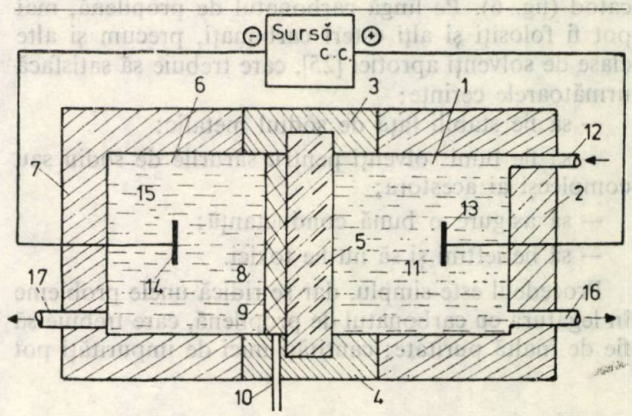


Fig. 4. Celulă de electroliză cu diafragmă şi electrolit secundar.

produs intermediar ce rezultă la fabricarea NaOH în procedeul cu catod de mercur.

Procedeul constă în polarizarea anodică a amalgamului în prezenţa unui electrolit topit, cînd are loc oxidarea sodiului din amalgam şi trecerea lui în electrolit, concomitent cu depunerea catodică a aceluiaşi metal. O variantă a procedeului realizat de firma Tekkosha utilizează un electrolit ce conţine NaOH şi NaCN rezultînd sodiu de puritate 99,9%. Prima instalaţie industrială avînd la bază procedeul Tekkosha a fost pusă în funcţiune în 1971 [3].

Electroliza amalgamului de sodiu în vederea obţinerii de sodiu metalic se poate realiza şi în prezenţa

unui catod constituit dintr-o soluție amoniacală de sodiu sau un catod solid, care nu catalizează formarea de amidură de sodiu [21]. Electrolitul poate fi o sare inertă de sodiu dizolvată în amoniac anhidru. Prin evaporarea soluției amoniacale de sodiu, solventul se elimină, rezultînd metalul pur.

Electroliza în solvenți aprotici

Cercetări întreprinse în S.U.A. și Japonia [22—25] au demonstrat că este posibilă obținerea sodiului metalic și, în general, a metalelor alcaline și a aliajelor sale, la temperatură ambiantă, pe cale electrolitică, folosind solvenți aprotici organici sau anorganici. Astfel, Na metalic poate fi obținut prin electrodepunerea dintr-o soluție de NaCl și $AlCl_3$ în carbonat de propilenă, la temperatură ambiantă [22]. Clorura de sodiu este puțin solubilă în carbonat de propilenă, dar în prezența $AlCl_3$ formează $AlCl_4Na$, care este solubil în solventul aprotic, disociind la $AlCl_4^-$ și Na^+ și asigurînd astfel conductanța electrică a electrolitului. Sodiul depus la catod este de mare puritate.

Utilizarea solvenților aprotici organici este posibilă și pentru separarea electrolitică a sodiului din amalgamul său [23]. Față de procedeul clasic de obținere a NaOH, folosind catodul lichid de Hg (fig. 5), în varianta tehnologică de obținere a Na metalic (fig. 6), celula clasică de dezamalgamare cu apă este înlocuită cu o celulă conținînd une lectrolit în solvent aprotic ($NaCl—AlCl_3$—carbonat de propilenă).

Procesele care au loc în această celulă constau în dizolvarea sodiului din amalgamul polarizat, de această dată anodic, paralel cu depunerea sodiului metalic pe catod (fig. 6). Pe lîngă carbonatul de propilenă, mai pot fi folosiți și alți esteri carbonați, precum și alte clase de solvenți aprotici [25], care trebuie să satisfacă următoarele cerințe:

— să fie stabili față de sodiul metalic;

— să fie buni solvenți pentru sărurile de sodiu sau complecși ai acestora;

— să asigure o bună conductanță;

— să fie ieftini și să nu fie toxici.

Procedeul este simplu, dar se ridică unele probleme în legătură cu carbonatul de propilenă, care trebuie să fie de înaltă puritate; cantități mici de impurități pot

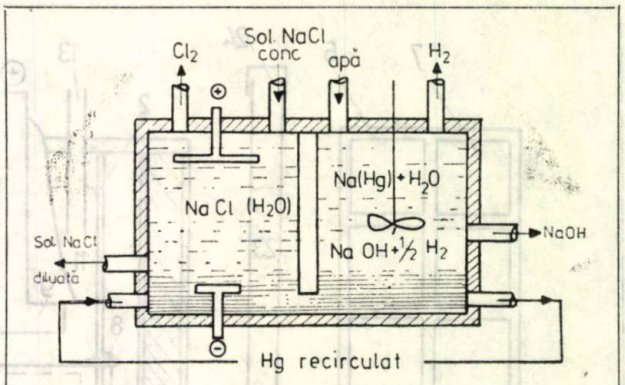


Fig. 5. Obținerea hidroxidului de sodiu prin procedeul cu catod de mercur.

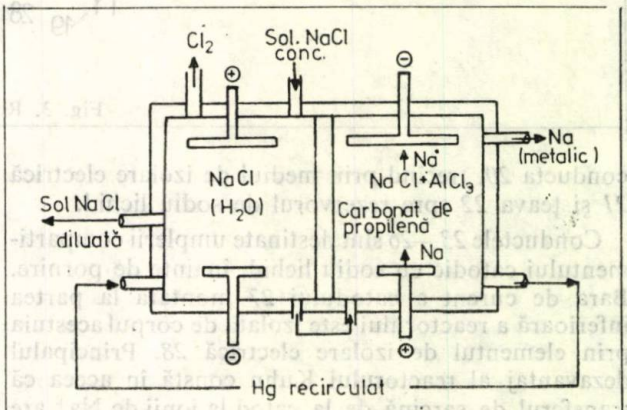


Fig. 6. Obținerea sodiului metalic prin electroliză în solvenți aprotici.

compromite rezultatele. Conținutul de apă în solvent trebuie să fie < 10 p.p.m., iar amalgamul, NaCl și $AlCl_3$, trebuie să fie de asemenea anhidre.

Pe lîngă solvenții aprotici organici amintiți, se pot folosi și solvenți aprotici anorganici, ca $POCl_3$ care conține NaCl la saturație și $AlCl_3$ în concentrație de 0,5 M. Cu un un asemenea electrolit, se poate lucra la 100°C, la o tensiune de 5,5 V și o densitate de curent de 30 mA/cm², obținîndu-se sodiu pur [24].

Tabelul 2

DATE COMPARATIVE REFERITOARE LA PROCEDEELE ELECTROCHIMICE DE OBȚINERE A SODIULUI METALIC

Parametrul tehnologic	Electroliza					
	NaOH topit		NaCl topită		amalgam de sodiu	în solvenți aprotici
	reactor Castner	reactor cu diafragmă	reactor Downs	reactor cu diafragmă		
Temperatură, °C	300—330	350	570—600	300	220—240	20—100
Tensiune, V	3,6—5,0	3,4—3,7	5,7—6,0	—	2,4—3,0	5,0—5,5
Randament de curent, %	36—46	99,5	75—90	92	96—98	100
Consum specific de energie, kWh/kg Na	13—15	5,3—5,9	10—13	—	11	3,3—6,5
Puritatea Na, %	—	99,9	99,5—99,8	99,9	99—99,9	99,9

Concluzii

Analizînd diferitele procedee de obţinere a Na pe baza datelor din tabelul 2, se poate spune că electroliza NaOH şi NaCl topite în celule clasice (Castner şi Downs) duce la consumuri mari de energie. Apariţia reactoarelor cu diafragmă de β-alumină asigură un consum mai mic de energie şi o puritate mai avansată a Na, dar ridică probleme legate de montarea diafragmelor şi anduranţa acestora.

Procedeul Tekkosha de electroliză a amalgamului de Na este mai avantajos din punctul de vedere al consumului de energie, al purităţii Na şi al faptului că nu foloseşte diafragmă.

Electroliza în solvenţi aprotici este un procedeu mai puţin dezvoltat, cu un consum de energie scăzut, care, în viitor, poate constitui o alternativă eficientă şi, deci, atractivă.

Bibliografie

1. URSU, I., „Ştiinţa modernă şi energia," III, „Dezvoltarea producţiei de energie", Ed Dacia, Cluj-Napoca, 1984, p. 35.
2. OTHMER, K., „Encyclopedia of Chemical Technology", **18**, New-York, 1969, p. 448.
3. COOK, G. M., J. Electrochem. Soc., **125**, nr. 2, 1978, p. 49 C.
4. FACSKO, G., „Tehnologia Electrochimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969, p. 216.
5. * * * Brevet Japonia, nr. 7967506, 1979.
6. DAWNS, J. C., Brevet S.U.A. nr. 1501756, 1924.
7. PASCAL, P., „Nouveau traité de chimie minérale," vol. **2**, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1966, p. 176.
8. FIROIU, C., „Tehnologia proceselor electrochimice", Ed. Ddactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p. 170.
9. * * * Brevet Japonia nr. 10004 ('63), 1961.
10. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 320552, 1972.
11. * * * Brevet S.U.A., nr 3051635, 1962.
12. * * * Brevet S.U.A. nr. 3072544, 1963; CA, **58**, 1963, 4174 d.
13. * * * Brevet Anglia nr. 918809, 1963; CA **58**, 1963, 10981 a.
14. * * * Brevet S.U.A. nr. 3712858, 1973.
15. ONICIU, L., „Chimie fizică. Electrochimie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977, p. 416.
16. * * * Brevet Japonia nr. 7007401, 1970; CA, 73, 1970, 41261 m.
17. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 231843, 1968; CA, 70, 1969, 70410 c.
18. KUHN, A. T., Brevet Anglia nr. 1200103, 1967.
19. MINCK, R. W., Brevet R.F.G. nr. 2818971, 1978.
20. NAKAMURA, T., şi FUKUCHI, Y. J., Metals **24**, nr. 8, 1972, p. 25; CA, 77, 1972, 104206 c.
21. * * * Brevet Franţa, nr. 1457562, 1965.
22. JORNÉ, J., şi TOBIAS, C. W., J. Appl. Electrochem., **5**, nr. 4, 1975, p. 279; CA **84**, 1976, 23654 q.
23. TOBIAS C. W. şi JORNÉ J. Brevet S.U.A. nr. 3791945, 1974.
24. TERAZAKI, M. Brevet Japonia, nr. 7788214, 1977; CA **87**, 1977, 174839 s.
25. OHSHIBA, T., Brevet Japonia nr. 7103846, 1971; CA **76**, 1972, 9860 g.

Intrat în redacţie: 26.IX.1984

recenzii

S. I. IAKIMOVICI, L. A. KAIUKOVA, K. B. ERJANOV: Aţilirovanie azotistîh proizvodnîh carbonilnîh soedinenii. **Acilarea derivaţilor cu azot ai combinaţiilor carbonilice.** Ed. Nauka, Alma-Ata, R. S. S. Kazahă, 1985, 196 pag.

Lucrarea recenzată reprezintă sinteza realizărilor recente în domeniul cercetării reactivităţii unor derivaţi funcţionali cu azot ai compuşilor carbonilici, în reacţia de acilare. S-au studiat îndeosebi baze Schiff, derivate de la combinaţii monocarbonilice şi beta-dicarbonilice, care pot prezenta tautomerie imino-enaminică şi izomerie de configuraţie (*cis-trans*, sin-anti). Monografia are la bază, în mare măsură, cercetările proprii ale autorilor în acest domeniu. În prima parte, „Tautomeria şi izomeria de configuraţie a derivaţilor cu azot ai combinaţiilor carbonilice", se descriu cercetările privind produsele de condensare a combinaţiilor mono- şi beta-dicarbonilice cu amine primare, variind sistematic factorii de structură, de efecte electronice şi condiţii de reacţie. Se arată că, prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor, poate fi stabilizată oricare dintre formele structurale rezultate posibile. Se dau exemple de echilibre complexe, în care derivaţii cu azot pot prezenta trei forme tautomere, cum ar fi 5-pirazolonele. În capitolul 1, din această parte, se tratează structura derivaţilor cu azot ai combinaţiilor monocarbonilice, şi anume, tautomeria imino-enaminică, izomeria sin-anti a iminelor şi izomeria *cis-trans* a tautomerului enaminic. Sînt tabelate o serie de date din literatură, privind poziţia echilibrului imino-enaminic pentru baze Schiff, în funcţie de structura substituenţilor din poziţia alfa sau beta şi a substituentului la atomul de azot. Se analizează, de asemenea, influenţa temperaturii şi a solventului asupra acestor echilibre. În capitolul al 2-lea se discută structura derivaţilor cu azot ai combinaţiilor beta-dicarbonilice. Se dă o caracterizare generală a transformărilor tautomere ale acestor derivaţi; se discută în mod special influenţa substituenţilor alfa şi beta, a substituenţilor la atomul de carbon al funcţiei carbonil şi la atomul de azot asupra echilibrului tautomer. Capitolul se încheie cu un paragraf ce tratează echilibrele de configuraţie anti, respectiv, *cis-trans* în cadrul fiecăreia din formele tautomere — cetoimine şi cetoenamine. Partea a două a monografiei se întitulează „Activitatea derivaţilor cu azot ai combinaţiilor carbonilice, în reacţia de acilare" şi tratează acilarea substratelor discutate în partea precedentă sub aspectul particularităţilor de structură. Se constată că produsele ce rezultă prin acilare au compoziţia determinată de controlul cinetic al reacţiei. De regulă, acilarea duce la un amestec de izomeri cu poziţii diferite ale dublei legături C = C în fragmentul enaminic. Materialul este grupat în 2 capitole, ce corespund capitolelor din partea 1. În capitolul 1, se analizează reacţia iminelor combinaţiilor monocarbonilice cu agenţi de acilare; se discută acilarea bazelor Schiff, care nu pot prezenta tautomerie imino-enaminică, după care se tratează aspectele specifice la acilarea bazelor Schiff capabile de această tautomerie, cu diferiţi agenţi de acilare, cum ar fi anhidride şi cloruri ale acizilor carboxilici, ale acizilor carboxilici halogenaţi, izocianaţi sau izotiocianaţi. Se descrie, într-un paragraf separat, acilarea produselor de reacţie a combinaţiilor carbonilice cu amoniac, cînd are loc numai N-acilare. În următorul capitol, reacţiile de acilare a derivaţilor cu azot ai combinaţiilor beta-dicarbonilice sînt grupate după caracterul substratelor. Astfel, se discută acilarea cetoenaminelor, ce rezultă prin condensarea combinaţiilor beta-dicarbonilice cu amine secundare şi au structura cetoenaminică fixată, neputînd prezenta tautomerie. Urmează acilarea produselor de condensare a combinaţiilor beta-dicarbonilice cu amoniac şi amine primare. Următoarele capitole au ca teme: acilarea derivaţilor cu azot ai beta-cetoesterilor, în special reacţiile derivaţilor cu azot ai esterului acetilacetic cu agenţi de acilare, acilarea iminelor şi a N-alchiliminelor esterilor alfa-alchilacetoacetici şi a beta-cetoesterilor ciclici. Se acordă o atenţie deosebită studiului deplasării prototrope 1,3, în funcţie de proprietăţile sterice şi electronice ale substratelor şi agenţilor de acilare şi dependenţa acestora de parametrii de reacţie. Structurile substanţelor studiate au fost dovedite mai ales prin metoda RMN, în lucrare prezentîndu-se numeroase tabele cu date în acest sens. Amidele ce rezultă la acilarea iminelor pot avea perspective de utilizări practice în domeniul pesticidelor, bactericidelor, medicamentelor de sinteză şi al altor produse organice. Monografia de faţă se referă la aspectele teoretice ale subiectului tratat şi poate fi utilă, în primul rînd, cercetărilor care lucrează în domeniul stereochimiei şi mecanismelor reacţiilor organice.

TAMARA AMBRUŞ

SOLOMON STERNBERG
VALERIA PETRESCU
STOIAN PETRESCU
TEODOR VIŞAN

Baterie primară Li/Cu cu cloruri topite

C. Z.: 621.352.6

S-au studiat cîteva tipuri de pile Li/Cu, avînd ca electrolit topit eutectic LiCl—KCl şi CuCl (sau $CuCl_2$) dizolvat. Separarea între compartimentele pilei s-a făcut cu o membrană ceramică de alumină sinterizată, care are conductibilitate ionică selectivă. Pilele Li/Cu utilizînd cloruri topite au funcţionat între 400—640 °C, avînd o tensiune în gol de 2,4 V. Ele nu prezintă o pierdere însemnată a capacităţii la depozitare de lungă durată. Au fost proiectate pile în diferite variante constructive ; performanţele lor depind de configuraţia pilei şi de proprietăţile constructive ale separatorului ceramic. Pilele Li/Cu cu cloruri topite sînt utilizabile în cazurile în care sînt necesare densităţi mari de energie şi de putere.

Several types of Li/Cu cells having eutectic LiCl—KCl and dissolved CuCl (or $CuCl_2$) as molten electrolytes have been investigated. The cell compartments were separated by a ceramic membrane, which has a selective ionic conductivity. The Li/Cu cells using molten chlorides ran in a temperature range of 400—640 °C having an open circuit voltage of 2.4V. They showed no significant capacity loss on prolonged storage. The cells were designed in different constructive shapes; their performances depend on the cell configuration and on the construction properties of the ceramic separator. The Li/Cu cells with molten chlorides are used whenever high power and energy density is required.

Было изучено несколько типов элементов Li/Cu, имеющих в качестве расплавленного электролита эвтектик LiCl—KCl и растворенный CuCl (или $CuCl_2$). Разделение между ячейками элемента осуществлялось с помощью керамической мембраны из синтеризованного глинозёма, обладающей селективной ионной проводимостью. Элементы Li/Cu с расплавленными хлоридами работали в интервале 400—640 °C при холостом напряжении 2,4 в. Они имеют незначительную потерю мощности при длительном хранении. Были спроектированы элементы в различных конструктивных вариантах; их показатели зависят от конфигурации элемента и конструкционных характеристик керамической перегородки. Элементы Li/Cu с расплавленными хлоридами могут использоваться в случае когда необходимы высокие плотности энергии и мощности.

Pilele de tip Li/Cl_2 iniţiate de Swinkels [1—?] au tensiunea de 3,4—3,6 V şi folosesc drept electrozi litiul topit şi halogenul (clorul). Clorul este furnizat fie în stare gazoasă, din butelii de clor (în bateriile primare cu electrozi poroşi), fie în stare adsorbită pe electrozi de cărbune activ. Teoretic, din date termodinamice, rezultă că pilele Li/Cl_2 cu săruri topite au cele mai mari energii specifice, respectiv 2 310 Wh/kg, dintre toate pilele care au şansa de a fi realizate practic. Bateriile cu butelii de clor prezintă, însă, dezavantajul că sistemul de acumulare a halogenului este greoi, măreşte greutatea instalaţiei, prezintă pericol de explozie şi de intoxicare, în cazul existenţei unor neetanşeităţi. Sistemul cu adsorbţie pe cărbune, deşi înlătură dezavantajele menţionate, prezintă inconvenientul unor densităţi de putere, de energie şi de curent relativ scăzut şi, în plus, nu asigură un palier de curent şi de tensiune în timpul descărcării sub sarcină.

Cercetările efectuate [4, 5] s-au concentrat pe linia realizării unor sisteme electrochimice noi, care, cu soluţii constructive corespunzătoare, să înlăture dezavantajele menţionate. Astfel, s-au făcut investigaţii în vederea perfecţionării bateriilor de tip Li/Cl_2 la temperaturi de 400—500°C.

Pentru a înlătura dificultăţile experimentale, foarte mari, legate de electrodul de clor—gaz, s-a realizat o

Prof. dr. doc. ing. SOLOMON ŞTERNBERG, dr. chim. VALERIA PETRESCU şi dr. ing. TEODOR VIŞAN, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Conf. dr. ing. STOIAN PETRESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

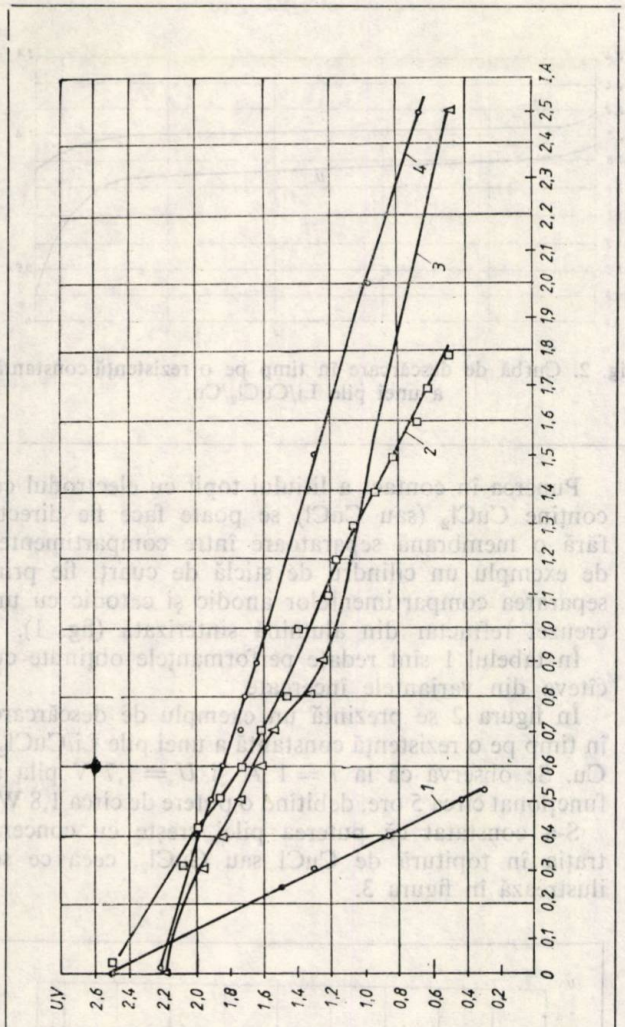


Fig. 4. Influenţa separării între compartimentele pilei asupra performanţelor acesteia:
1, 2 — cu membrană separatoare; *3, 4* — fără membrană separatoare.

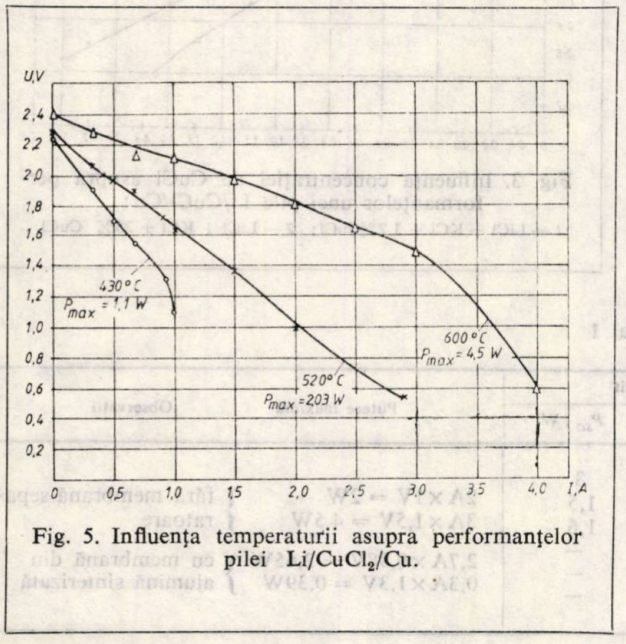


Fig. 5. Influenţa temperaturii asupra performanţelor pilei $Li/CuCl_2/Cu$.

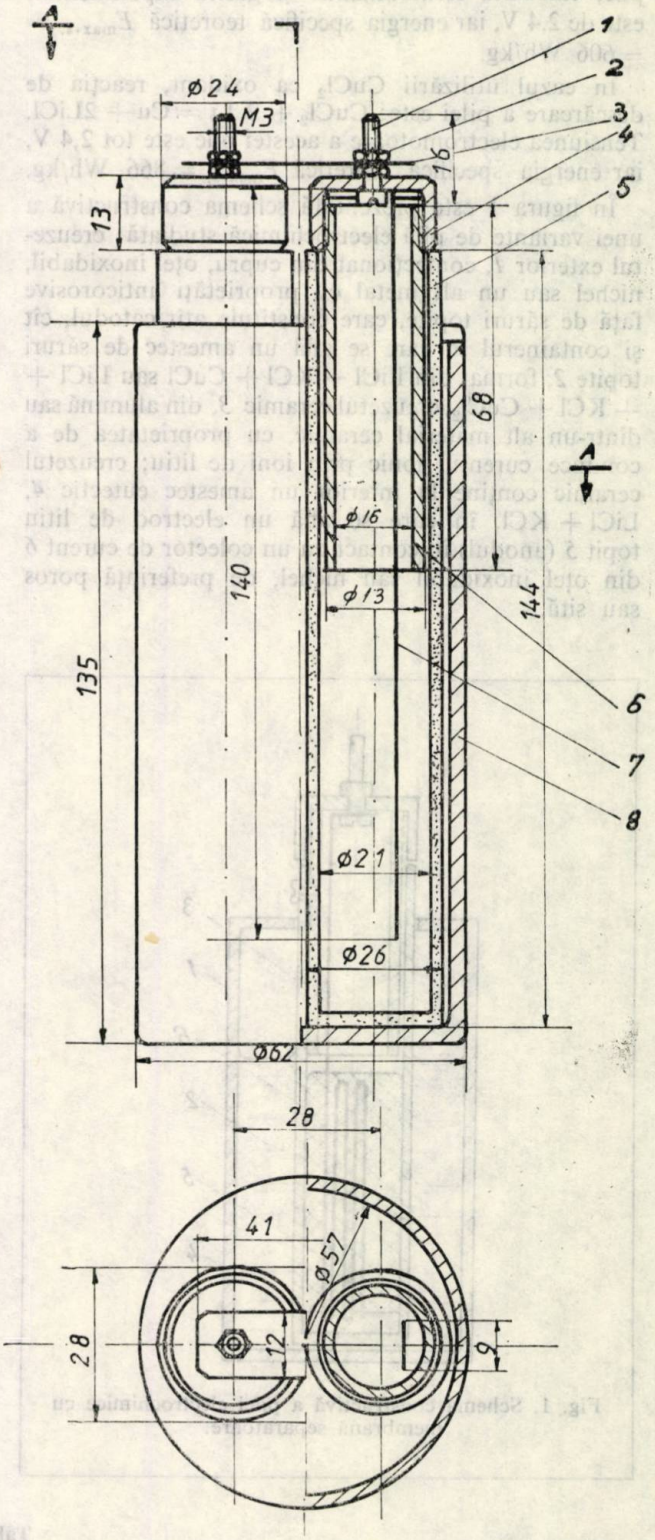


Fig. 6. Prototip-pilă cu doi electrozi de litiu:
1 — şurub; *2* — piuliţă; *3* — colector curent; *4* — capac; *5* — membrană ceramică; *6* — tub de susţinere; *7* — colector curent; *8* — carcasă.

soluţie originală, prin înlocuirea electrodului de clor cu sistemul redox „catalizator" $CuCl_2/CuCl$.

Pila electrochimică primară studiată [4] funcţionează pe baza reacţiei de dislocuire: $CuCl + Li = Cu + LiCl$. Forţa electromotoare reversibilă a acestei

pile, calculată termodinamic şi găsită experimental, este de 2,4 V, iar energia specifică teoretică $E_{max.s.} = 606$ Wh/kg.

În cazul utilizării $CuCl_2$ ca oxidant, reacţia de descărcare a pilei este: $CuCl_2 + 2\,Li = Cu + 2LiCl$. Tensiunea electromotoare a acestei pile este tot 2,4 V, iar energia specifică teoretică $E_{max.s.} = 866$ Wh/kg.

În figura 1 este prezentată schema constructivă a unei variante de pilă electrochimică studiată: creuzetul exterior *1*, confecţionat din cupru, oţel inoxidabil, nichel sau un alt metal cu proprietăţi anticorosive faţă de săruri topite, care constituie atît catodul, cît şi containerul în care se află un amestec de săruri topite *2*, format din LiCl + KCl + CuCl sau LiCl + + KCl + $CuCl_2$, creuzetul ceramic *3*, din alumină sau dintr-un alt material ceramic, cu proprietatea de a conduce curentul ionic prin ioni de litiu; creuzetul ceramic conţine la interior un amestec eutectic *4*, LiCl + KCl, în care se află un electrod de litiu topit *5* (anodul) în contact cu un colector de curent *6* din oţel inoxidabil sau nichel, de preferinţă poros sau sită.

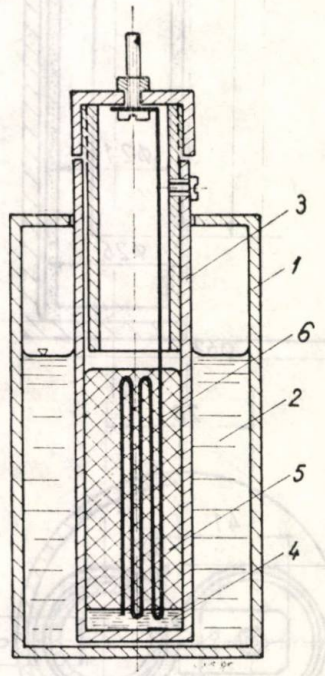


Fig. 1. Schema constructivă a pilei electrochimice cu membrană separatoare.

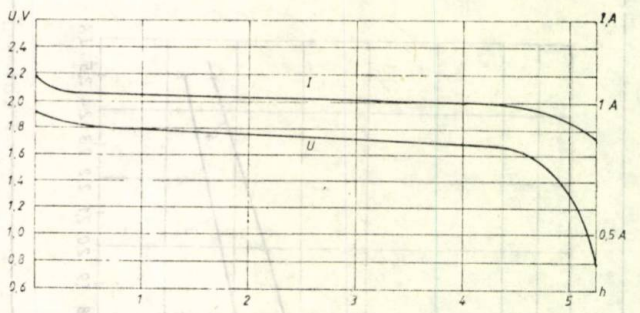


Fig. 2. Curbă de descărcare în timp pe o rezistenţă constantă a unei pile $Li/CuCl_2/Cu$.

Punerea în contact a litiului topit cu electrodul ce conţine $CuCl_2$ (sau CuCl) se poate face fie direct, fără o membrană separatoare între compartimente, de exemplu un cilindru de sticlă de cuarţ, fie prin separarea compartimentelor anodic şi catodic cu un creuzet refractar din alumină sinterizată (fig. 1).

În tabelul 1 sînt redate performanţele obţinute cu cîteva din variantele încercate.

În figura 2 se prezintă un exemplu de descărcare în timp pe o rezistenţă constantă a unei pile $Li/CuCl_2/Cu$. Se observă că la $I = 1$ A şi $U = 1{,}7$ V pila a funcţionat circa 5 ore, debitînd o putere de circa 1,8 W.

S-a constatat că puterea pilei creşte cu concentraţia în topitură de CuCl sau $CuCl_2$, ceea ce se ilustrează în figura 3.

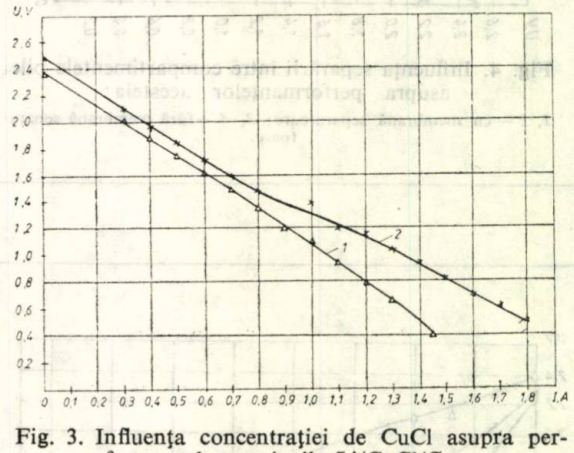


Fig. 3. Influenţa concentraţiei de CuCl asupra performanţelor unei pile $Li/CuCl/Cu$:
1 — LiCl + KCl + 3,2%CuCl; *2* — LiCl + KCl + 25% CuCl.

Tabelul 1

Nr. crt.	Sarea dizolvată în eutecticul LiCl—KCl	Tensiune în gol, U_0, V	Parametrii în scurtcircuit			Putere maximă	Observaţii
			I_{sc}, A	U_{sc}, A	P_{sc}, W		
1	$CuCl_2$	2,3	3	1	3		
2	$CuCl_2$	2,4	3	0,5	1,5	2A × 1V = 2W	fără membrană separatoare
3	CuCl	2,2	2,5	0,65	1,6	3A × 1,5V = 4,5W	
4	CuCl	2,4	4	—	—		
5	$CuCl_2$	2,4	4,5	—	—	2,7A × 0,98V = 2,65W	cu membrană din alumină sinterizată
6	CuCl	2,5	0,5	—	—	0,3A × 1,3V = 0,39W	

Un alt factor care influenţează performanţa pilei studiate este tipul de perete separator între compartimente. În cazul în care peretele separator lipseşte, performanţele pilei cresc, dar durata de funcţionare scade. În figura 4 este redată influenţa separării între compartimente asupra performanţelor pilei. Curbele *1* şi *2* din figura 4 diferă prin calitatea creuzetului ceramic separator — curba *1* este obţinută cu un creuzet dens, neconductibil, rezultînd curenţi mici, iar curba *2* s-a obţinut folosind un creuzet mult mai conductibil datorită unei porozităţi ridicate (circa 8%). Curbele *3* şi *4* din figura 4 corespund unor determinări fără membrană separatoare: se observă performanţele mai bune ale pilei.

Studiile privind influenţa temperaturii au arătat că odată cu creşterea temperaturii se măreşte tensiunea în gol şi cresc curenţii maximi de descărcare. S-au făcut determinări cu pila studiată la temperaturile: 400, 430, 450, 500, 520, 600 şi 640°C. În figura 5 este ilustrată influenţa temperaturii asupra performanţelor pilei. Mărirea mai departe a temperaturii, deşi activează extrem de mult procesele de electrod, produce distrugerea părţilor metalice şi întreruperea contactelor.

S-a încercat mărirea performanţelor de putere prin utilizarea a două compartimente anodice (doi anozi de litiu) şi un singur spaţiu catodic, ca în figura 6. Această dublare a compartimentului anodic conduce la îmbunătăţirea performanţelor de putere ale pilei primare Li/Cu de la circa 2,38 la circa 4 W; totuşi, creşterea nu este direct proporţională cu numărul de semipile anodice. În figura 7 sînt redate comparativ curbele de descărcare $U - I$ cu efectuarea măsurătorilor pentru fiecare creuzet interior în parte (curba *1*, respectiv curba *2*) şi pentru întregul ansamblu curba *3*).

Concluzii

Performanţele obţinute cu pila electrochimică primară Li/Cu studiată sînt foarte bune, comparativ cu sursele chimice convenţionale de curent; are, de asemenea, toate avantajele pilelor cu electroliţi topiţi: densitate mai mare de curent, putere şi energie specifică ridicate (comparativ cu pilele cu electroliţi apoşi).

Pila Li/Cu se poate folosi ca sursă de curent de mare intensitate, pentru durate relativ scurte (zeci de minute sau cîteva ore), avînd greutăţi reduse, comparativ cu sursele clasice, şi putînd fi menţinută în stare solidă, deci fără pierderi de energie acumulată, practic un timp nedefinit, pînă în momentul în care este necesară utilizarea, cînd se declanşează sistemul de topire a electrolitului (de exemplu, prin reacţii chimice exoterme).

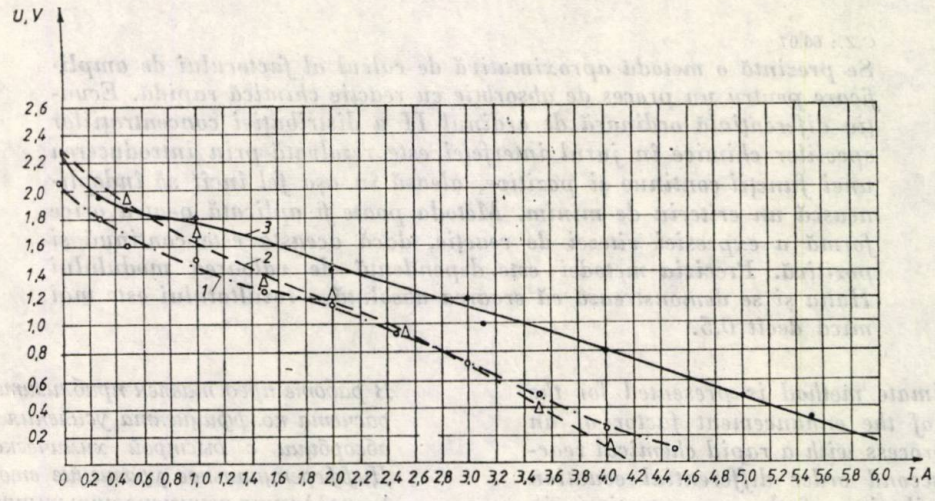


Fig. 7. Curbe de descărcare $U-I$ în cazul pilei prevăzute cu doi electrozi de litiu: *1*, *2* — pentru fiecare electrod; *3* — pentru întregul ansamblu.

Bibliografie

1. BRAUNSTEIN, J., MAMANTOV, G. şi SMITH, G. P. ,,Advances in Molten Salt Chemistry", Plenum Press, New York, 1971, p. 165.
2. ROUSE, C. A. ,,Progress in High Temperature Physics and Chemistry" 5, Pergamon Press, Oxford, New York, 1973, p. 65.
3. ONICIU, L., ,,Conversia electrochimică a energiei", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977, p. 285.
4. STERNBERG, S., PETRESCU, S. şi PETRESCU, V. Brevet R.S.R., nr. 68529, 1978.
5. STERNBERG, S., VIŞAN, T., PETRESCU, V. şi PETRESCU, S., Brevet R.S.R. nr. 68604, 1978.

Intrat în redacţie: 8.III.1985

CONSTANTIN MARIAN SPOITU
OVIDIU MUNTEAN

Absorbţie cu reacţie chimică rapidă.
Soluţie aproximativă

C.Z.: 66.07

Se prezintă o metodă aproximativă de calcul al factorului de amplificare pentru un proces de absorbţie cu reacţie chimică rapidă. Ecuaţia diferenţială ordinară de ordinul II a distribuţiei concentraţiilor speciilor chimice în jurul interfeţei este rezolvată prin introducerea unei funcţii continue şi pozitive, aleasă în aşa fel încît să îndeplinească un criteriu de minim. Metoda poate fi aplicată pentru orice formă a expresiei vitezei de reacţie, dacă aceasta este continuă şi pozitivă. Precizia metodei este dependentă de valoarea modulului Hatta şi se demonstrează că eroarea absolută a rezultatului este mai mică decît 0,5.

An approximate method is presented for the calculation of the enhancement factor of an absorbtion process with a rapid chemical reaction. The second order differential ecuation for the distribution of the concentrations in the reaction zone is solved by introducing a continuous and positive function, selected so as to satisfy a minimum criterion. This method can be applied to any form of continuous and positive reaction rate expression. The accuracy of the method depends on the Hatta modulus value and the absolute error of the result is lower than 0.5.

В работе представлен приблизительный метод расчета коэффициента усиления для процесса абсорбции с быстрой химической реакцией. Дифференциальное уравнение второго порядка распределения концентрации химических частиц у межфазной границы решается принятием непрерывной и позитивной функции, выбранной таким образом, чтобы выполнялся критерий минима. Метод может применяться для любой формы выражения скорости реакции если оно непрерывно и позитивно. Точность метода зависит от величины модуля Хатты, а абсолютная погрешность результата меньше 0,5.

Una dintre etapele esenţiale ale dimensionării reactoarelor gaz-lichid o constituie stabilirea expresiei vitezei procesului eterogen, exprimată sintetic, în mod uzual, prin factorul de amplificare a absorbţiei sau factorul de utilizare a fazei lichide [1]. Aceasta presupune rezolvarea ecuaţiei de difuziune cu reacţie chimică în spaţiul de reacţie. Rezolvarea analitică exactă a problemei este posibilă în puţine cazuri, chiar şi atunci cînd pentru reprezentarea transferului de masă se utilizează modelul idealizat al stratului stagnant [2]. Utilizarea altor modele pentru transferul de masă cere un efort matematic considerabil chiar pentru cele mai simple expresii de viteză [1, 3]. Din această cauză au fost căutate metode de calcul mai simple care să furnizeze factorul de amplificare cu o eroare rezonabilă pentru dimensionarea, analiza şi reglarea reactorului gaz—lichid [2—5], pentru expresii de viteză relativ simple şi apoi cineticile mai complicate urmînd să fie aproximate cu ajutorul rezultatelor obţinute în cazurile rezolvate.

Ing. CONSTANTIN MARIAN SPOITU, Uzinele Chimice Române — Bucureşti.
Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare este prezentată o metodă aproximativă de obţinere a factorului de amplificare pentru expresii de viteză de formă generală, care să îndeplinească, însă, cîteva proprietăţi nu foarte restrictive.

Modelul matematic

Fie reacţia ireversibilă:

$$A + bB \longrightarrow \text{produşi} \qquad (1)$$

care se desfăşoară în faza lichidă între A dizolvat din faza gazoasă şi B existent în faza lichidă, descrisă de o expresie de viteză de reacţie dependentă de concentraţiile ambilor reactanţi.

În ipotezele stratului stagnant şi pentru spaţiu de reacţie izoterm, distribuţia concentraţiilor reactanţilor A şi B în jurul interfeţei se obţine rezolvînd ecuaţiile de difuziune şi reacţie chimică unidirecţionale:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx} - v_{RA}(C_A, C_B) = 0 \qquad (2)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - v_{RB}(C_A, C_B) = 0 \qquad (3)$$

pentru condițiile la limită:

$$x = 0 \quad C_A = C_{Ai} \tag{4a}$$

$$C_B = C_{Bi} \qquad \frac{dC_B}{dx} = 0 \tag{4b); (4c)}$$

$$x = \delta_L \quad C_A = 0 \tag{4d}$$

$$C_B = C_{BL} \tag{4e}$$

Condiția la limită (4 *c*) rezultă din considerarea nevolatilității reactantului *B*, iar condiția (4 *d*) exprimă faptul că *A* se consumă în stratul stagnant, cu alte cuvinte reacția este rapidă în raport cu transferul de masă. Schematic, evoluția concentrațiilor c_A și c_B în zona de reacție este prezentată în figura 1 [1].

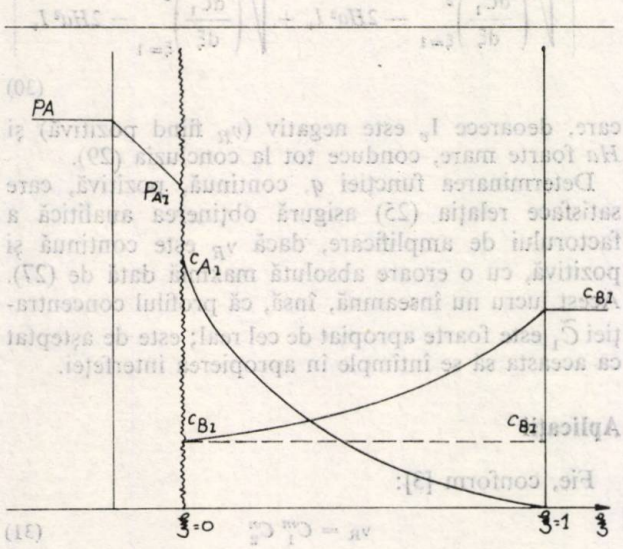


Fig. 1. Profilul schematic al concentrațiilor în spațiul de reacție.

Eliminînd viteza de reacție între ecuațiile (2) și (3) ($v_{RB} = bv_{RA}$) și integrînd de două ori rezultă:

$$C_B = \frac{bD_A}{D_B} + \frac{dC_B}{dx}\bigg|_{x=0} - \frac{bD_A}{D_B}\frac{dC_A}{dx}\bigg|_{x=0} x + C_B\big|_{x=0} - \frac{bD_A}{D_B} C_A\big|_{x=0} \tag{5}$$

relație care reduce sistemul (2) + (3) la ecuația:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - v_{RA}(C_A, x) = 0 \tag{6}$$

care trebuie să fie rezolvată pentru condițiile la limită:

$$x = 0 \qquad c_A = c_{Ai} \tag{7a}$$

$$x = \delta_L \qquad c_A = 0 \tag{7b}$$

Rezolvarea ecuației (6) chiar în cazul unei funcții de viteză de ordinul (1,1) $v_{RA} = kc_A c_B$, impune utilizarea transformărilor lui P a i n l e v e [6] pentru a o aduce la forma:

$$Y'' = 6Y^2 + S(X) \tag{6b}$$

Ecuația (6 b) a fost studiată în [6] pentru diferite forme ale termenului $S(X)$, arătîndu-se că soluțiile ei sînt funcții transcendente noi.

Rezolvarea analitică aproximativă

Ecuația (6a) și condițiile la limită (7) se aduc la formă adimensională utilizînd variabilele:

$$C_1 = \frac{C_A}{C_{A1}} \quad C_2 = \frac{C_B}{C_{BL}} \quad \xi = \frac{x}{\delta_L} \tag{8}$$

și considerînd:

$$v_R = \frac{v_{RA}}{v_{RA,\,max.}} \tag{9}$$

în care $v_{RA,\,max}$ reprezintă valoarea maximă a vitezei calculată fără a ține seamă de legătura (5), pentru $c_A \in [0, c_{Ai}]$ și $c_B \in [0, c_{BL}]$.

Rezultă:

$$\frac{d^2 C_1}{d\xi^2} - Ha^2 v_R\,(C_1, C_2) = 0 \tag{10}$$

și condițiile la limită:

$$\xi = 0 \quad C_1 = 1 \tag{11a}$$

$$\xi = 1 \quad C_1 = 0 \tag{11b}$$

în care modulul *Ha* are expresia:

$$Ha = \left(\frac{D_A \cdot v_{RA,max}}{C_{Ai} k_L^2}\right)^{1/2} \tag{12}$$

Soluții aproximative mai simple se obțin dacă se presupune că c_B este constantă și egală cu c_{Bi}, ceea ce corespunde și situației fizice din jurul interfeței. O asemenea aproximație a fost introdusă de van K r e v e l e n și H o f t i j z e r [2] și reluată de H i k i t a și A s a i [3]. În acest caz:

$$C_2 = C_{2i} \tag{13}$$

și ecuația (10) devine:

$$\frac{d^2 C_1}{d\xi^2} - Ha^2 v_R\,(C_1, C_{2i}) = 0 \tag{14}$$

cu condițiile la limită (11) neschimbate.

Înmulțind ecuația (14) cu dC_1, integrînd și folosind condiția la limită (11 a) rezultă:

$$\left(\frac{(dC_1)^2}{d\xi}\right)^2 - \left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=0} - 2Ha^2 \int_1^{C_1} v_R\, d\alpha_1 = 0 \tag{15}$$

Notînd primitiva funcției v_R:

$$F(C_1) = \int v_R\, d\alpha_1 \tag{16}$$

rezultă din (15):

$$\int_1^{C_1} \frac{-d\alpha_1}{\sqrt{2Ha^2 F(C_1) + \left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=0} - 2Ha^2 F(1)}} = 1 \tag{17}$$

Folosind condiția la limită (11 b) în ecuația (16) se obține:

$$\int_1^0 \frac{-dC_1}{\sqrt{2Ha^2 F(C_1) + \left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=0} - 2Ha^2 F(1)}} = 1 \tag{18}$$

din care, dacă s-ar putea rezolva analitic integrala, s-ar obține relativ ușor expresia factorului de amplificare a absorbției [2]:

$$E = -\left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)_{\xi=0} \tag{19}$$

Dacă v_R din ecuația (14) ar putea fi înlocuit printr-o funcție pozitivă și continuă $q(C_1)$ [în așa fel încît (16) sau (18) să fie rezolvate cu ajutorul unor funcții cît mai simple], s-ar putea aprecia eroarea care grevează factorul de amplificare:

$$|E^2 - \tilde{E}^2| = \left|\left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} - \left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} - 2Ha^2\,(I_v - I_q)\right| \tag{20}$$

în care s-a notat:

$$I_v = \int_1^0 v_R\, dC_1 \tag{21}$$

$$I_q = \int_1^0 q\, d\tilde{C}_1 \tag{22}$$

iar $\sim$ reprezintă soluția ecuației aproximative:

$$\frac{d^2\tilde{C}_1}{d\xi^2} - Ha^2 q(\tilde{C}_1) = 0 \tag{23}$$

cu condițiile la limită (11).

Deoarece v_R și q sînt pozitive și continue, atunci $\frac{d^2C_1}{d\xi^2}$ și $\frac{d^2\tilde{C}_1}{d\xi^2}$ sînt continue și pozitive și, prin urmare, C_1 și $\tilde{C}_1$ sînt continue și convexe și se află sub curba corespunzătoare absorbției fizice ($v_R = 0$) Rezultă:

$$\left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} \leqslant 1 \tag{24a}$$

$$\left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} \leqslant 1 \tag{24b}$$

Dacă funcția q satisface relația:

$$I_v = I_q \tag{25}$$

atunci din (20) se obține majorarea:

$$|E^2 - \tilde{E}^2| \leqslant 1 \tag{26a}$$

sau:

$$|E - \tilde{E}| \leqslant \frac{1}{|E + \tilde{E}|} \leqslant \frac{1}{2} \tag{26b}$$

care în majoritatea cazurilor poate fi considerată satisfăcătoare.

O estimare mai precisă ar rezulta calculînd $\left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1}$ din (15) după estimarea $\left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)_{\xi=0}$ din (18):

$$|E - \tilde{E}| \leqslant \frac{\left|1 - \left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1}\right|}{2} \tag{27}$$

Pentru *Ha* foarte mic, ecuația (14) se apropie de ecuația corespunzătoare absorbției fizice pentru care:

$$\left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} = \left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} = 1 \tag{28}$$

și prin urmare:

$$|E - \tilde{E}| \to 0 \tag{29}$$

Dacă în inegalitatea (26 b) se utilizează ecuația (15) se obține:

$$|E - \tilde{E}| \leqslant \frac{1}{|E + \tilde{E}|} = \frac{1}{\left|\sqrt{\left(\frac{dC_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} - 2Ha^2 I_v} + \sqrt{\left(\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi}\right)^2_{\xi=1} - 2Ha^2 I_v}\right|} \tag{30}$$

care, deoarece I_v este negativ (v_R fiind pozitivă) și *Ha* foarte mare, conduce tot la concluzia (29).

Determinarea funcției q, continuă, pozitivă, care satisface relația (25) asigură obținerea analitică a factorului de amplificare, dacă v_R este continuă și pozitivă, cu o eroare absolută maximă dată de (27). Acest lucru nu înseamnă, însă, că profilul concentrației $\tilde{C}_1$ este foarte apropiat de cel real; este de așteptat ca aceasta să se întîmple în apropierea interfeței.

Aplicații

Fie, conform [3]:

$$v_R = C_1^m\, C_2^n \tag{31}$$

Ecuația (14) devine:

$$\frac{d^2C_1}{d\xi_2} - Ha^2\, C_1^m\, C_{2i}^n = 0 \tag{32}$$

Se observă că v_R este continuă și pozitivă. Se caută o funcție q de forma:

$$q = f^2\, \tilde{C}_1 \tag{33}$$

unde f este o constantă care îndeplinește condiția (25):

$$I_q = f^2 \frac{\tilde{C}_1^2}{2}\Bigg|_1^0 = -\frac{f^2}{2} \tag{34a}$$

$$I_v = \int_1^0 C_1^m\, C_{2i}^n\, dC_1 = -\frac{C_{2i}^n}{m+1} \tag{34b}$$

Prin urmare:

$$f = \sqrt{\frac{2C_{2i}^n}{m+1}} \tag{35}$$

Funcția q fiind continuă și pozitivă, rezultă că factorul de amplificare obținut din ecuația (23) este o bună aproximație pentru cel care ar fi fost calculat din ecuația (14). Rezolvarea ecuației (23) conduce la [3]:

$$E = \frac{Haf}{th\,(Haf)} \tag{36}$$

în care f se obține din (35) după explicitarea lui c_{2i} din (5) și (8) pentru $x = \delta_L$:

$$f = \sqrt{\frac{2}{m+1}\left(\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1}\right)^n} \qquad (37)$$

Cele două relații, (36) și (37), sînt identice cu cele obținute în [3], unde se arată că pentru $E = 2$ eroarea ecuației (36) este mai mică de 3% pentru $Ha = 1-10$. În acest caz se obține $|E - \tilde{E}| < 0{,}3$ valoare care se înscrie în limita precizată de (26 b). Pentru celelalte valori ale modulului Ha coincidența este aproape perfectă, rezultat obținut și aici prin relațiile (29) și (30).

Concluzii

Metoda prezentată în această lucrare are o generalitate suficientă pentru a fi utilizată în aplicații. Pentru o formă particulară a funcției q s-a obținut în aplicație un rezultat cunoscut [3]. Limitările sînt date de condițiile ca v_R să fie continuă și pozitivă.

Forma funcției q care intervine în calcule poate fi foarte diferită, dar se recomandă să fie aleasă astfel încît integrala (18) să fie ușor de efectuat.

Se poate folosi o funcție q cu un parametru (conform aplicației) sau cu mai mulți:

$$q = q(c_1, \bar{p}), \ \bar{p} = (p_1, p_2, \ldots, p_k) \qquad (38)$$

În acest din urmă caz, relația (25) trebuie completată cu alte criterii pentru determinarea unică a vectorului $\bar{p}$. Se poate folosi condiția ca funcția q să aproximeze cît mai bine funcția v_R.

Introducerea factorului de corecție f a modulului Hatta:

$$= \sqrt{2\int_0^1 v_R \, dC_1} \qquad (39)$$

generalizează rezultatele din [2] și [3].

În mod similar poate fi tratat un sistem de reacții:

$$A_k + b_k B \rightarrow \text{produși}, \ k = 1, 2, \ldots, r \qquad (40)$$

dacă viteza fiecărei reacții k este funcție doar de A_k și B. Relația (5) se va transforma într-o sumă după k, iar factorii de corecție f_k pentru modulele Ha_k vor fi dependenți de toți factorii de amplificare a absorbției E_k. În felul acesta ecuația (36) se transformă într-un sistem de ecuații algebrice neliniare cu necunoscutele E_k.

Bibliografie

1. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O. „Reactoare chimice", Ed. didactică și pedagogică, București, 1983.
2. van KREVELEN, W. D. și HOFTIJZER, I. P. Rec. Trav. Chim. **67**, 1948, p. 563.
3. HIKITA, H. și ASAI, S. J. Chem. Eng., **4**, nr. 2 1964, p. 332.
4. BRIAN, P. L.T., HURLEY, J. F. și E. H. HASSELTINE, M. E. AIChEJ, 7, 1961, p. 226.
5. PORTER, K. E., Trans. Inst. Chem. Engrs., **44**, nr. 25, 1966.
6. PAINLEVE, P., Bull. Soc. Math. de France, **XXVIII**, 1900, p. 201.

Intrat în redacție: 15.II.1986

recenzii

J. B. PEDLEY, R. D. NAYLOR și S. P. KIRBY: Thermochemical Data of Organic Compounds. **Date termochimice pentru compuși organici.** Ed. Chapman and Hall Londra, Anglia. 1986. 792 pag.

Autorii cărții și-au propus și au reușit să realizeze un material pe baza căruia toți cei care folosesc date termochimice să poată realiza predicția valorilor entalpiilor standard de reacție pentru toate substanțele organice, începînd cu cele mai simple, alcanii, pînă la cei mai importanți compuși biologici, cum sînt amino-acizii. Prima parte a cărții conține tabele cu valorile entalpiilor standard de formare derivate din date experimentale, pentru circa 3 000 de compuși organici formați din C,H,O,N,S și halogeni. În continuare, este descrisă o schemă simplificată de lucru, care permite predicția valorilor necunoscute ale entalpiilor standard de formare. Datele termochimice prezentate în carte sînt înmagazinate într-o bancă de date existentă la Universitatea din Sussex (Anglia) și care împreună cu software-ul asociat, constituie o metodă simplă și eficientă pentru rezolvarea problemelor termochimice în chimia organică. Datele experimentale folosite în calculul pe calculator al valorilor entalpiilor standard de formare sînt prezentate în mod foarte clar în tabele. În cazul cînd există posibilitatea unei alternative pentru valoarea entalpiei standard de formare, din aceleași mărimi independente, se indică foarte clar acest lucru, iar valoarea dată în carte este cea pe care evaluatorii au găsit-o ca definitivă și care a fost folosită ulterior pentru a deriva alte valori ale compusului cercetat.

Nu sînt prezentate motivele pentru care evaluatorii au ales o anumită valoare și nici detalii privind tehnica experimentală utilizată. Datele de literatură sînt citate din 1926 pînă în 1983. Schema de predicție a datelor a fost testată pînă acum pe valorile experimentale ale entalpiei standard de formare pentru toți compușii aciclici în fază gazoasă. Metoda de calcul diferă în mod esențial de schemele de predicție anterioare, în special în cazul compușilor complecși polifuncționali. Cartea nu reprezintă decît o parte din totalitatea datelor termochimice cunoscute pînă în prezent și nu conține date privind radicalii organici, ionii compuși sau sistemele multicomponente. Nu au fost incluse nici entalpii standard de formare la alte temperaturi decît la 298,15 K. Problemele asociate cu evaluarea datelor termochimice, depind mult de compusul respectiv și de tehnica utilizată în măsurători. Cartea este structurată pe cinci capitole și numeroase anexe.

Primul capitol prezintă modul de expunere a entalpiilor standard de formare derivate din date experimentale, precum și modul de prelucrare a datelor.

Predicția entalpiilor standard de formare constituie subiectul celui de-al doilea capitol, ce conține entalpiile componenților, determinarea valorilor entalpiilor componenților, inexactitatea valorilor obținute și o comparație între valorile calculate și experimentale.

Capitolul al treilea se referă la interacțiunile de grup și obținerea valorilor pentru acestea. Interpretarea interacțiunilor de grup, respectiv, predicția valorilor necunoscute pentru entalpiile componenților este prezentată în capitolul al patrulea alcani, alchene, alchine, compuși mono- și polifuncționali.

Capitolul al cincilea conține date privind dezvoltarea ulterioară a domeniului. Cele trei mari grupe de tabele din anexe se referă la: valori selecționate pentru $\Delta_f H^\circ$, date termochimice experimentale, entalpii standard de formare pentru compușii anorganici, precum și grupuri și codurile grupurilor, exemple de grupuri și componente în structura moleculară, date experimentale și calculate pentru alcani, alchene, alchine, aldehide și cetone, alcooli, acizi, eteri și peroxizi, esteri, compuși cu azot, cu sulf și halogeni.

D. I. MARCHIDAN

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă.

I. Model matematic al creşterii suprafeţei şi mecanismului de transport

C.Z.: 66.012.2: 681.5.015

Lucrarea propune un model matematic care descrie transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. Pentru soluţionare, s-au propus modele fizice pentru curgerea în jurul picăturii şi pentru mecanismul transferului de masă în timpul formării. Ecuaţia generală de transfer de masă în regim nestaţionar s-a integrat sub formă completă prin algoritmi de calcul performanţi.

The present paper deals with a mathematic model describing the mass transfer between a forming drop and a creeping flow liquid. Several physical models have been suggested regarding the flow around the drop and the mass transfer mechanism during drop formation. The mass transfer general equation, in a non-steady state, was completely integrated by performing algorithms.

Работа предлагает математический образец, который описывает массообмен от капли в формировании к жидкости в вязком течении. Для решения предлагались физические модели для течения вокруг капли и для механизма массообмена во время образования. Общее уравнение массообмена в нестационарном режиме включалось в полной форме расчетными алгорифмами достижений.

Convenţional, în evoluţia unei picături într-un mediu continuu se disting patru etape principale: formare, desprindere, plutire şi coalescenţă. Numeroase observaţii experimentale au evidenţiat contribuţia substanţială a etapei de formare la cantitatea totală de substanţă transferată, impulsionînd cercetarea acestei etape.

Primele cercetări, datorită aspectelor teoretice deosebit de complexe, s-au orientat spre studii experimentale. Dificultatea majoră în determinarea cantităţii de substanţă transferată în timpul formării picăturii o constituie separarea ei de fazele care îi urmează, în special de desprindere. O tehnică experimentală, mult utilizată între anii 1950—1960 [1—8] extrapolează la zero înălţimea lichidului din coloana experimentală, după ce se determină cantitatea de substanţă transferată la diferite înălţimi ale acesteia; prin extrapolare, se obţine cantitatea de substanţă transferată la formare. Condiţiile nestaţionare de desfăşurare a procesului pe primii centimetri după desprinderea picăturii, influenţează rezultatele fazelor de plutire şi coalescenţă în cazul coloanelor de înălţime mică şi fac împroprie ipoteza pe care se bazează metoda, şi anume, că, în timpul coalescenţei, cantitatea de substanţă transferată este neglijabilă. Datorită acestor dificultăţi, tehnica de lucru prezentată este considerată nesatisfăcătoare în lucrarea [9].

Tehnica formării şi retragerii picăturii aplicată în lucrările [10—12] determină cantitatea de substanţă transferată în timpul formării prin variaţia şi apoi extrapolarea la zero a timpului de retragere a picăturii. Condiţiile hidrodinamice diferite ale procesului de formare-retragere, faţă de formarea propriu-zisă dintr-o coloană, fac ca această tehnică să fie considerată improprie scopului propus.

În deceniul '70, s-a impus tehnica de lucru [13—15] care constă în filmarea picăturii în formare şi măsurarea volumului de substanţă transferat ca diferenţă între volumul de substanţă livrat de instalaţie şi cel măsurat pe filmul developat. Concomitent, se determină aria momentană şi medie a picăturii, care servesc la calculul coeficienţilor corespunzători de transfer de masă.

Corelările empirice ale datelor experimentale obţinute prin tehnicile prezentate au furnizat informaţiile necesare pentru formularea modelelor teoretice care descriu formarea picăturii.

Modelele existente în literatură sînt aplicabile la viteze foarte mici şi foarte mari de formare, deci în condiţii extreme, cînd se emit ipoteze simplificatoare, care fac posibilă abordarea şi rezolvarea problemei.

La viteze foarte mici de formare a picăturii considerată sferică, în faza continuă staţionară, termenii convectiv şi difuzional după direcţia azimutală ai ecuaţiei generale de transfer de masă se consideră că pot fi neglijaţi, iar ecuaţia rămasă se integrează analitic.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Una din limitele de integrare, suprafaţa picăturii, variază în timp prin lungime şi poziţie geometrică şi, pentru soluţionare, este necesară ecuaţia care descrie această deplasare. S-au propus relaţii de forma [9, 12]:

$$S = S_0 + a\tau^b \tag{1}$$

Pentru creşterea picăturii sferice $b = \frac{2}{3}$ [12, 16] şi nesferice $b = 1$.

Mecanismul transferului de masă în timpul formării picăturii este descris de modelul „suprafeţei elastice" [13, 14] sau cel al „suprafeţei reîmprospătate" [15], modele care s-au impus prin modul în care corelează datele experimentale.

În lucrarea [17], folosind o lege de creştere a picăturii de tipul (1) cu b = 2/3, se rezolvă analitic ecuaţia:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{2}$$

pentru faza continuă staţionară, v_r reprezentînd viteza de deplasare pe direcţie radială a frontierei picăturii, care se calculează cu relaţia de definiţie:

$$v_r = \frac{G_{vd}}{S}$$

Integrarea numerică a ecuaţiei (2), în condiţiile prezentate de autori, dă rezultate fără semnificaţie fizică, datorită lipsei de corelare dintre termenii difuzional şi convectiv ai ecuaţiei (2). Analiza cîmpului de viteze din jurul picăturii subliniază importanţa componentei azimutale a vitezei în descrierea hidrodinamicii şi, în consecinţă, termenul convectiv după direcţia azimutală a ecuaţiei generale de transfer de masă nu poate fi neglijat într-o formulare corectă a problemei, aşa cum se subliniază şi în [18].

În această lucrare, se propune şi se soluţionează un model matematic care descrie transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. Modelul se testează pentru cazul în care rezistenţa la transferul de masă este înglobată în exteriorul picăturii. El este alcătuit din ecuaţiile care descriu cîmpul de viteze şi concentraţie din jurul picăturii şi cele care dau legea de creştere şi deplasare a frontierei picăturii, care constituie una din limitele de integrare. Activitatea de soluţionare a impus elaborarea unui model fizic care să descrie mecanismul transferului de masă în timpul formării, model care serveşte integrării numerice.

Curgerea peste o picătură în formare este un fenomen complex, care se desfăşoară în regim nestaţionar şi este alcătuit din suprapunerea cîmpului de viteze: al fazei continue, al vitezei de deplasare a frontierei picăturii datorită formării şi transferului de masă. Formarea picăturii este descrisă în această lucrare de un model în două etape: prima consideră picătura sferică, iar a doua aproximează picătura deformată cu o calotă sferică racordată la un trunchi de con. Modelul are caracter semiempiric şi a fost prezentat, soluţionat şi verificat experimental în lucrările [22, 23]. Abaterea picăturii de la forma sferică, în timpul formării, face impropriu postulatul lui Hadamard de neglijare a forţelor inerţiale ale ecuaţiei curgerii. În literatură, nu s-a publicat o soluţie analitică a ecuaţiilor curgerii scrise pentru acest caz. Integrarea lor numerică, concomitent cu ecuaţia de transfer de masă este extrem de dificilă şi, practic, în timp util de calcul, nu se pot obţine soluţii. Se preferă să se adopte următoarea tehnică: pe intervale mici de timp se consideră viteza aparentă constantă şi se calculează cîmpul de viteze cu soluţia analitică din regim staţionar. Argumentele folosirii unei astfel de tehnici şi implicaţiile ei asupra rezultatelor finale ale problemei au fost prezentate în lucrarea [19].

Acrivos şi Taylor în lucrarea [20] au propus o soluţie analitică pentru cazul picăturii care se deformează, prin care se adaugă soluţiei Hadamard-Rybczynski termenii care depind de forţele inerţiale, iar verificarea experimentală efectuată de Wellek, Agrawal şi Skelland [21] demonstrează corectitudinea metodei. Picătura în formare în etapa a II-a se deformează şi este aproximată [22] la o calotă sferică, la care se racordează un trunchi de con. Pentru scopul acestei lucrări, soluţia Acrivos-Taylor se extinde şi în zona tronconică cu ajutorul coordonatei azimutale, considerată constantă şi egală cu valoarea sa din punctul de racord al celor două porţiuni. Formula de calcul al componentei radiale a vitezei, în termenii funcţiei potenţiale ψ este:

$$v_r = \frac{1}{r}\frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \tag{3}$$

Observaţiile experimentale au demonstrat că, la viteze mici de formare, curgerea în jurul picăturii poate fi considerată potenţială.

Soluţionarea separată a ecuaţiei curgerii şi a celei de transfer de masă este posibilă, deoarece transferul de masă se desfăşoară cu fluxuri mici de substanţă, fluxuri la care se presupune că nu este perturbat cîmpul de viteze.

Transferul de masă scris pentru problema studiată este descris de ecuaţia:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + v_r\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c}{\partial r}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)\right] \tag{4}$$

cu următoarele condiţii iniţiale şi la limită:

$$\text{la } \tau = 0, \quad r = r, \qquad c = 0; \tag{5.1}$$

$$\text{la } \tau \geq 0, \quad r = R(\tau), \quad c = c_i; \tag{5.2}$$

$$\text{la } \tau > 0, \quad r \to \infty, \qquad c \to 0. \tag{5.3}$$

Condiţia la limita (5.2) variază în timp, atît prin poziţia geometrică, cît şi ca dezvoltare; ecuaţiile de deplasare a frontierei picăturii reprezintă modelele propuse şi verificate experimental în lucrările [22, 23].

Integrarea ecuaţiei (4) impune elaborarea unui model pentru mecanismul transportului de substanţă în faza continuă, în timpul formării picăturii în zona suprafeţei nou create, precum şi locul şi modul de apariţie a acesteia, model care să permită integrarea numerică a ecuaţiei. Observarea vizuală a evoluţiei

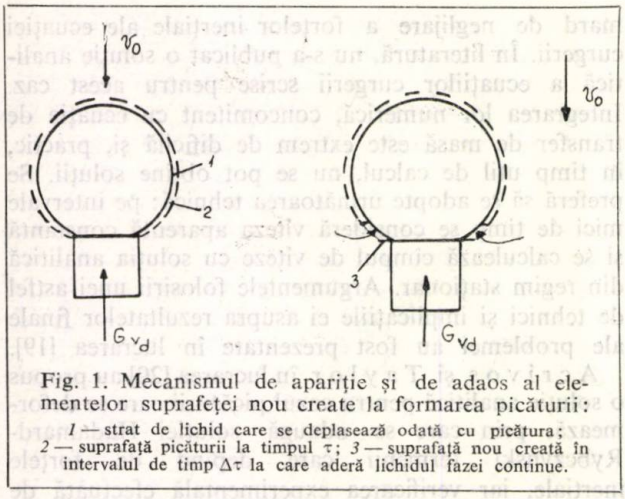


Fig. 1. Mecanismul de apariţie şi de adaos al elementelor suprafeţei nou create la formarea picăturii:
1 — strat de lichid care se deplasează odată cu picătura; *2* — suprafaţă picăturii la timpul τ; *3* — suprafaţă nou creată în intervalul de timp $\Delta\tau$ la care aderă lichidul fazei continue.

picăturii la durate mari de formare, au sugerat că suprafaţa nou creată datorită creşterii picăturii se află în zona duzei.

Apariţia şi mecanismul de adăugare a elementelor nou create în timpul formării picăturii sînt prezentate în figura 1.

După cum se observă, suprafaţa picăturii creşte continuu prin adaos la „buza duzei" a elementelor de suprafaţă nou creată, care intră în contact cu lichid „proaspăt". Procesul de formare a suprafeţei este continuu, iar aderarea lichidului fazei continue se consideră tot continuu şi simultan. Experimental, nu s-au observat turbioane sau vorticităţi în această zonă, astfel încît faza continuă s-a considerat în curgere potenţială.

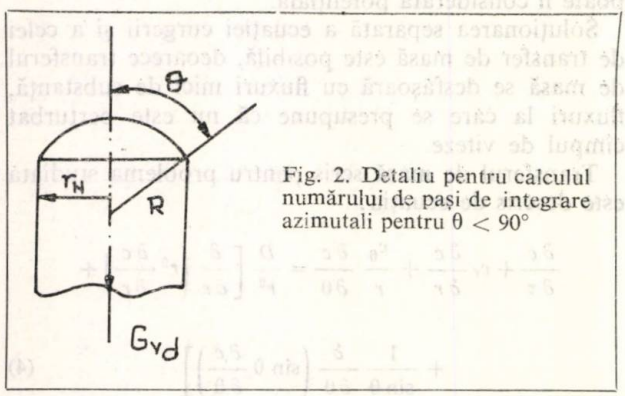


Fig. 2. Detaliu pentru calculul numărului de paşi de integrare azimutali pentru $\theta < 90°$

În timp, straturile de lichid care aderă la picătură vor avea concentraţii diferite, în funcţie de evoluţia lor. Considerarea termenilor pe direcţia azimutală în ecuaţia (4) devine esenţială pentru transportul de substanţă în această zonă. Acest aspect se reflectă şi în principiul de calcul. Astfel, pentru determinarea suprafeţei nou create, în timp, se menţine constant pasul de integrare pe direcţia azimutală şi egal cu pasul de integrare de la prima iteraţie şi, în consecinţă, numărul de puncte *NJ* al reţelei de discretizare pe această coordonată va varia de la o iteraţie la alta. Numărul de puncte *NJ* se stabileşte diferenţiat pentru etapele de formare a picăturii.

În etapa I a formării, pentru cazul $\theta < 90°$, aşa cum rezultă din figura 2, numărul de puncte *NJ* se calculează cu relaţia:

$$NJ = \frac{\arcsin\left(\frac{r_N}{R}\right)}{NJ'} \tag{6}$$

Lungimea pasului de integrare *PP* pe direcţia azimutală se calculează pentru prima iteraţie şi se menţine constant pentru următoarele, astfel:

$$PP = \frac{R\,\theta}{NJ} \tag{7}$$

Pentru iteraţiile următoare, *NJ* se calculează cu relaţia:

$$NJ = \frac{R\,\theta}{PP} \tag{8}$$

în care *R* şi θ se modifică de la o iteraţie la alta datorită creşterii frontierei.

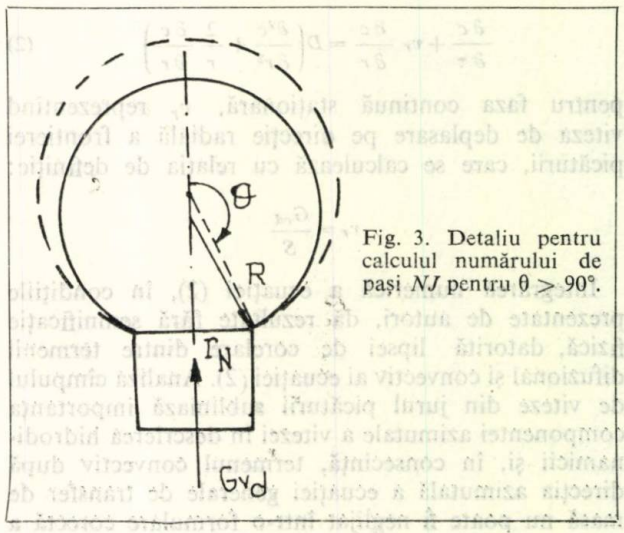


Fig. 3. Detaliu pentru calculul numărului de paşi *NJ* pentru $\theta > 90°$.

În cazul în care $\theta > 90°$, această mărime, aşa cum se observă din figura 3, se calculează cu relaţia:

$$\theta = \left\{180° - \text{ar ctg}\left[\frac{\frac{r_N}{R}}{1-\left(\frac{r_N}{R}\right)^2}\right]\right\} \tag{9}$$

În etapa a II-a de formare, numărul de puncte pentru forma calotei sferice *NJ*1 se calculează cu relaţia (8), iar numărul de puncte pentru zona tronconică *NJ*2 rezultă din următoarele considerente (fig. 4):

$$L = [h^2 - (y - r_N)^2]^{0,5} \tag{10}$$

Lungimea pasului de integrare pentru zona tronconică este egal cu cel pentru calota sferică de la prima iteraţie *PP* şi numărul de puncte *NJ*2 se calculează astfel:

$$NJ2 = \frac{L}{PP} \tag{11}$$

Tehnica de calcul prezentată pentru numărul de puncte *NJ* al reţelei de discretizare corespunde modelului fizic propus pentru mecanismul transferului de masă în timpul formării, deoarece se evidenţiază

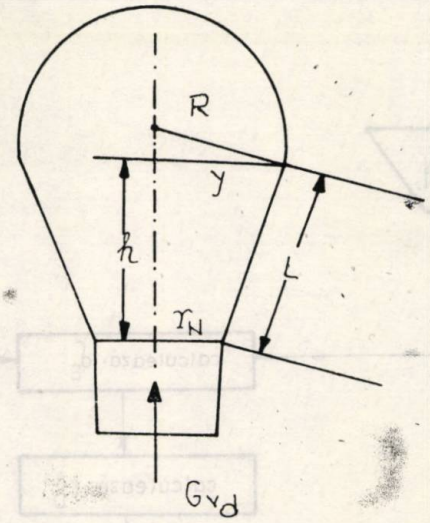


Fig. 4. Detaliu pentru calculul numărului de paşi *NJ*2.

elementele de suprafaţă nou create în zona duzei, care intră în contact cu lichid „proaspăt" al fazei continue.

În aceste condiţii, ecuaţia de transfer de masă (4) se poate integra, deoarece se dispune de o soluţie analitică a ecuaţiei curgerii şi de o tehnică de utilizare a ei, de un model matematic verificat experimental, care dă legea de creştere şi de deplasare a limitei de integrare (5.2) şi de un model fizic care descrie mecanismul transferului de masă în timpul formării. Integrarea ecuaţiei (4) s-a făcut în lucrarea [19] pentru forma sferică şi pentru frontieră, care se deplasează numai datorită substanţei transferate. S-a soluţionat ecuaţia completă, fără neglijări de termeni, pornind de la următoarea formă integro-diferenţială:

$$\int_S (\overline{cv} - \overline{D\Delta c})\,\overline{dS} = -\frac{d}{d\tau}\int_V c\,dV \qquad (12)$$

Pentru soluţionare, se foloseşte o metodă de discretizare implicită cu trei nivele de mediere, în urma căreia rezultă un sistem de ecuaţii algebric liniar de formă particulară, care se rezolvă cu programul de calcul care a fost prezentat în lucrarea [24] şi se foloseşte şi în acest caz.

În etapa a doua de formare a picăturii, corpurile geometrice care o aproximează impun reguli diferite de discretizare pentru porţiunea sferică şi pentru aceea de trunchi de con. Schema de discretizare pentru porţiunea sferică este identică cu cea prezentată în lucrarea [19], iar discretizarea ecuaţiei (12) pentru porţiunea tronconică, schiţată în figura 5, prezintă modificările impuse de independenţa de coordonata θ şi conduce la următorul sistem:

$$\left(\frac{v^r_{i+1,j}\,c_{i+1,j} + v^r_{i,j}\,c_{i,j}}{2} - D\,\frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{r_{i+1} - r_i}\right)^{\tau}\Delta S_{i+1,j} +$$

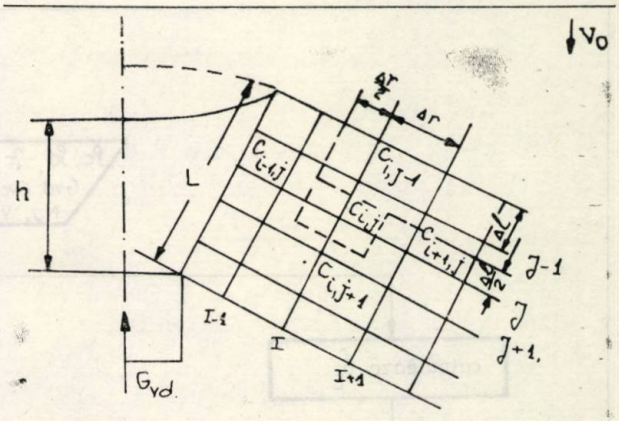


Fig. 5. Schemă de discretizare pentru zona tronconică a picăturii.

$$+\left[-\frac{v^r_{i,j}(c_{i,j-1} + c_{i,j})}{2} + D\,\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{L_j - L_{j-1}}\right]^{\tau}\Delta S_{i,j-1} +$$

$$+\left(-\frac{v^r_{i-1,j}\,c_{i-1,j} + v^r_{i,j}\,c_{i,j}}{2} + D\,\frac{c_{i-1,j} - c_{i,j}}{r_i - r_{i-1}}\right)^{\tau}\Delta S_{i-1,j} +$$

$$+\left[\frac{v^r_{i,j}(c_{i,j+1} + c_{i,j})}{2} - D\,\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{L_{j+1} - L_j}\right]^{\tau}\Delta S_{i,j+1} =$$

$$\frac{c^{\tau}_{i,j} - c^{\tau-1}_{i,j}}{\Delta\tau}\,\Delta V_{i,j} \qquad (13)$$

După rearanjarea termenilor ecuaţiilor (13), rezultă:

$$A_{i+1,j}\,c^{\tau}_{i+1,j} + A_{i,j}\,c^{\tau}_{i,j} + A_{i,j+1}\,c^{\tau}_{i,j+1} +$$

$$+ A_{i,j-1}\,c^{\tau}_{i,j-1} + A_{i-1,j}\,c^{\tau}_{i-1,j} = \frac{c^{\tau-1}_{i,j}}{\Delta\tau}\,\Delta V_{i,j} \qquad (14)$$

Pentru sistemele (13) şi (14), i şi j variază astfel: $i = 1,\ NI$ şi $j = NJ1,\ NJ$.

Programul de calcul alcătuit pentru rezolvarea problemei este prezentat în schema logică din figura 6 şi reprezintă o îmbinare a programelor de calcul utilizate în lucrările [19, 22, 24].

Concluzii

1. Se propune şi se soluţionează un model matematic, care descrie transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă.

2. Pornind de la analiza curgerii în jurul unei picături în formare, se propune o tehnică de utilizare a soluţiilor analitice existente, pentru aproximarea cîmpului de viteze.

3. Dinamica formării picăturii, deci variaţia şi deplasarea uneia din limitele de integrare a ecuaţiei de transfer de masă, este descrisă de un model matematic prin ecuaţii, care au fost prezentate şi verificate experimental.

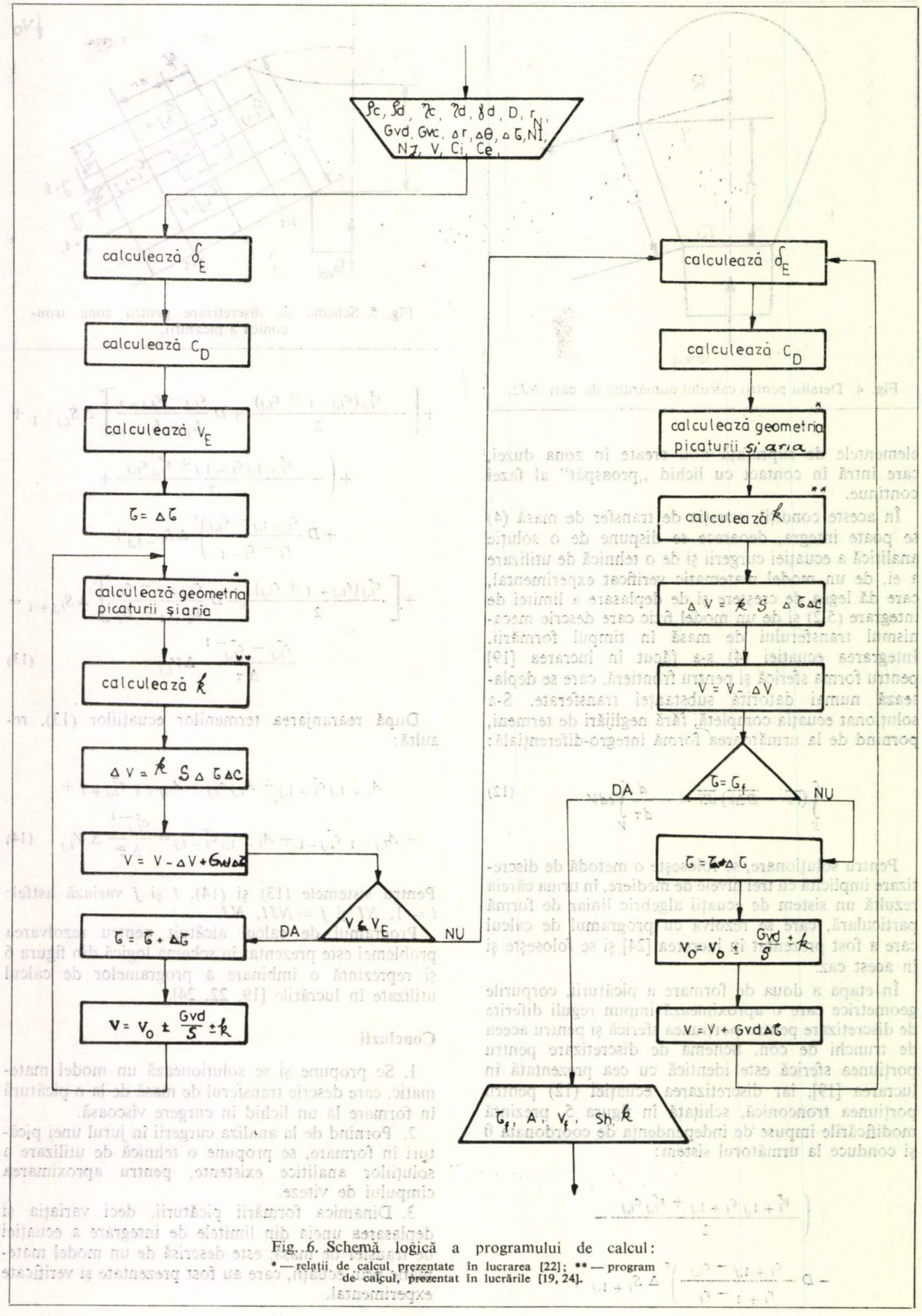


Fig. 6. Schemă logică a programului de calcul:
* — relații de calcul prezentate în lucrarea [22]; ** — program de calcul, prezentat în lucrările [19, 24].

4. Mecanismul transferului de masă este descris de un model propus de autori, care permite integrarea numerică a ecuației transferului de masă în timpul formării picăturii.

5. Ecuația generală de transfer de masă, în regim nestaționar, se integrează sub formă completă, pornind de la forma ei integro-diferențială, folosind algoritmi de calcul de performanță.

Lista de simboluri

a — coeficient în relația (1)
A — coeficient în ecuația (14)
b — exponent în relația (1)
c — concentrație
c_i — concentrația la interfață
c_D — coeficient de frecare
D — coeficient de difuziune
G_{vd} — debitul fazei disperse
h — mărime geometrică a picăturii
L — mărime geometrică a picăturii
k — coeficient parțial de transfer de masă
NI — numărul de puncte ale rețelei de discretizare pe direcția radială
NJ' — numărul de puncte ale rețelei de discretizare pe direcția azimutală la prima iterație
$NJ1$ — numărul de puncte ale rețelei de discretizare pe direcția azimutală pentru zona calotei sferice
$NJ2$ numărul de puncte ale rețelei de discretizare pe direcția azimutală pentru zona tronconică
NJ — numărul total de puncte ale rețelei de discretizare pe direcția azimutală
PP — lungimea pasului de integrare azimutal
r — coordonata radială
r_N — raza duzei
R — raza porțiunii sferice a picăturii
S — aria laterală a picăturii
v_0 — viteza fazei continue
v_r, v_0 — componente ale vitezei v
V — volum
V_E — volum de echilibru
y — dimensiune geometrică a picăturii
δ_E — grosimea echivalentă a stratului de lichid adiționat picăturii în formare
ψ — funcția potențial
θ — coordonata azimutală
τ — timp

Bibliografie

1. HEERTJES, P. M., HALVE, W. A. și TALSMA, H., C.E.S. 3, 1954, p. 122.
2. SHERWOOD, T. K., EVANS, J. E. și LONGCOR, J. V. A., I E. C. 31, 1939. p. 1144.
3. WEST, F. B., ROBINSON, P. A., MORGESTHALER, A C. și BECK, T. R., I.E.C., 43, 1951. p. 234.
4. WEST, F. B., HERMAN, A. J., CHONG, A. T. și THOMAS, L. E. K., I.E.C., 44, 1952. p. 625.
5. LICH. W. și CONWAY, J. B., I.E.C., 42, 1950, p. 1151.
6. LICHT. W. și PASING, W. F. I.E.C., 45, 1953, p. 1885.
7. JOHNSON, A. I. și HAMIELEC, A. E., A I. Ch. E.J., 6, 1960, p. 145.
8. JOHNSON, A. I. și HAMIELEC, A. E., Can. J. Chem. Eng., 36, 1958, p. 221.
9. HEERTJES, P. M. și DE NIE, C.E.S., 21, 1966, p. 755.
10. COULSON, J. M. și SKINNER, S. J., C.E.S. 1, 1952, p. 197.
11. SAWISTOWSKI, H. și GOLTZ, G. E., Trans. Inst. Chem. Eng. 41, 1963, p. 174.
12. POPOVICH, A. T., JERVIS, R. E. și TASS, O., C.E.S., 19, 1964, p. 357.
13. ANGELO J. B., LIGHTBOOT, E. N. și HOWARD, D. W. A.I. Ch. E.J., 12, 1966, p. 751.
14. ILKOVIC, D. Collection Czech. Chem. Comm. 6, 1934, p. 498.
15. GROOTHIUS, H. și KRAMERS, H C.E.S., 4, 1955, p. 17.
16. SISKOVIC, P. G. și NARSIMHAN, G., Proc. Chem. 1970, nr. 1, 1970, p. 63.
17. WALIA, D. S. și VIR, D., C.E.S. 11, 1976, p. 525.
18. CONSTANTINESCU, D. ș.a., Int. J. of Heat and Mass Trans. 12 1969, p. 1249.
19. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. chim. (București), 36, nr. 8, p. 936.
20. TAYLOR, T. D. și ACRIVOS, A., C.E.S. 19, 1964, p. 466.
21. WELLEK, R. M. și GUNKAN, A. I. Ch. E.J., 12, 1966, p. 854.
22. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. chim. (București), 37, nr. 4. p. 317.
23. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. chim. (București), 37, nr. 5, p. 316.
24. FLOAREA, O. și MIHAI M., Rev. chim. (București), 37, nr. 1, p. 51.

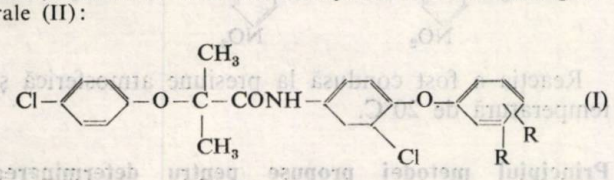
Intrat în redacție: 13.III.1985

brevete

DERIVAȚI AI 1,1'-OXI-*bis*(4N-*p*-CLORFENOXIIZOBUTIRAMIDO)-BENZEN ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTORA

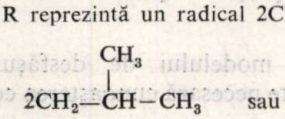
Brevet R.S.R. nr. 86010

Derivații conform invenției sînt produse cu activitate biologică. Compușii 1,1-oxi-*bis*-(4N-*p*-clorfenoxiizobutiramido)-benzen au structura corespunzătoare formulei generale (II):



(I)

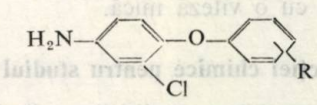
în care R reprezintă un radical $2CH_3$;



sau $4C(CH_3)3$,

substanțe cristaline, albe solubile în cloroform, benzen, acetonă, puțin solubile în etanol, insolubile în apă.

Procedeul conform invenției constă în reacția unui aminodifenileter cu formula generală (II):



(II)

în care R are semnificația de mai sus, cu acidul *p*-clorfenoxiizobutiric, în mediu de clorbenzen, la temperatura de reflux, în prezența de triclorură de fosfor, în condiții anhidre.

Aplicarea invenției prezintă avantajul că lărgește gama de compuși din această clasă și realizează produse noi cu activitate biologică.

Dosar nr. 109759
Data înregistrării: 18.01.1983
Data publicării: 28.02.1985
Int. Cl.[3]: CO7Cl03/75

Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București

VIORICA NICU
RADU Z. TUDOSE

Transfer de masă cu reacție chimică necatalitică în sisteme solid—fluid.

V. Cinetica procesului chimic pur*

C.Z.: 66.012.2

În vederea studierii modelului matematic al unei reacții chimice necatalitice solid—fluid este propusă o metodă pentru determinarea cineticii chimice fără influența proceselor fizice. Este aleasă în acest scop reacția dintre 2,4-dinitroclorbenzen solid și amoniac gazos. Se găsește că reacția este de ordinul unu în raport cu reactantul gazos și ordinul zero în raport cu reactantul solid la concentrații ale amoniacului mai mari de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

In order to study the mathematical model of the solid-fluid non-catalitic reaction, we propose a method for the determination of the chemical kinetics which is not influenced by the chemical process. For this purpose the reaction of 2.4 dinitrochlorbenzene with gaseous ammonia was used. The reaction proved to be of the first order as compared to the gaseous-reactant and of the zero order as compared to the solid reactant at a concentration of ammonia of more than 4.10^{-3} mol/l.

С целью изучения математической модели некаталитической химической реакции твердое тело-флюид предлагается метод определения химической кинетики без влияния физических процессов. Для этого выбрана реакция между твердым 2,4-динитрохлорбензолом и газообразным аммиаком. Найдено, что реакция имеет первый порядок по отношению к газообразному реактанту и нулевой порядок по отношению твердому реактанту при концентрации аммиака выше 4 10^{-3} моль/л.

Reacțiile chimice necatalitice solid—fluid, frecvent întîlnite în industria chimică și metalurgică, au o desfășurare complexă, datorită numeroșilor factori care le influențează. Pentru descrierea evoluției lor, au fost propuse trei tipuri de modele matematice: eterogen, omogen și general [1].

Modelul eterogen, care se desfășoară la suprafața de contact a gazului cu reactantul solid, a fost studiat și verificat în lucrări anterioare [2—4].

Pentru studierea modelelor reacțiilor care se desfășoară în volumul reactantului solid, este necesară cunoașterea cineticii chimice, independent de procesul fizic, și a coeficientului de difuziune.

Lucrarea are drept scop studierea cineticii unei reacții chimice eterogene necatalitice solid—fluid, care se desfășoară cu o viteză mică.

Alegerea reacției chimice pentru studiul cineticii

Reacția eterogenă necatalitică a cărei cinetică se urmărește este destinată verificării unui model de desfășurare a procesului chimic în volum. Ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— forma generală a reacției să fie:

$$aA(g) + B(s) \longrightarrow \text{produse} \qquad (1)$$

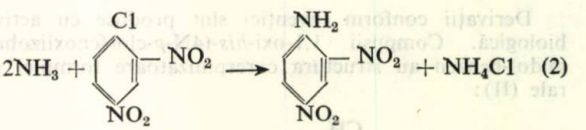
— să fie condusă în condiții în care se desfășoară cu o viteză cît mai mică;

— să se desfășoare fără scăderea dimensiunii particulei solide;

— ordinul de reacție să fie de preferință zero în raport cu reactantul solid B și unu în raport cu reactantul gazos A;

— să decurgă, eventual, cu schimbare de culoare pentru a se putea urmări evoluția ei mai ușor.

S-a studiat reacția dintre 2,4-dinitroclorbenzen solid (galben) și amoniac gazos, cu formare de 2,4-dinitroanilină (galben oranj) de forma:



Reacția a fost condusă la presiune atmosferică și temperatură de 20°C.

Principiul metodei propuse pentru determinarea cineticii

Pentru verificarea modelului de desfășurare a reacției solid—gaz, este necesară cunoașterea constan-

* Lucrare comunicată la a IX-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea.

Dr. ing. VIORICA NICU și prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

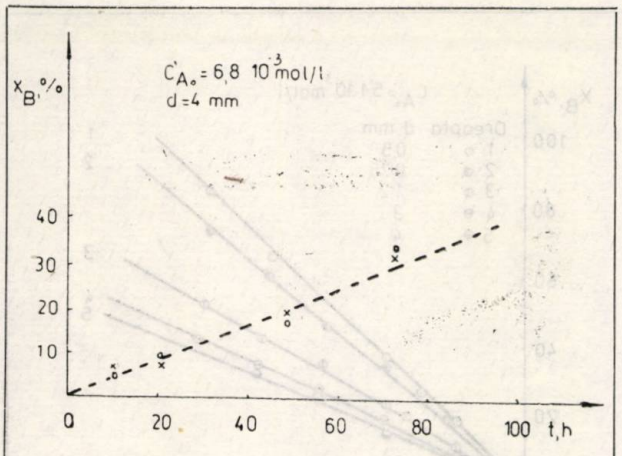


Fig. 1. Influența difuziunii în filmul—limită exterior asupra evoluției reacției:
× — conversii în atmosferă staționară de gaz;
o — conversii în curent continuu de gaz.

tei vitezei de reacție fără influența proceselor de transfer de masă. S-au efectuat determinări experimentale pentru reacții solid—gaz, care se desfășoară cu consumarea reactantului solid în condiții izoterme [5]. Rezultatele obținute au impus modificări în modelul matematic al reacției, pentru a putea fi verificat.

În cazul unei reacții care are loc fără modificarea dimensiunii particulei solide, condusă în condiții izoterme — reacția (2) — s-a folosit următoarea metodă de determinare a cineticii reacției: se urmărește evoluția conversiei particulelor solide de diferite diametre care reacționează cu amoniacul din fază gazoasă. Rezultatele obținute se extrapolează la diametrul zero al particulelor de 2,4-dinitroclorbenzen.

Stabilirea modului de conducere a determinărilor

Prin metoda propusă pentru determinarea cineticii, se elimină influența difuziunii în interiorul particulei solide. Constanta vitezei de reacție nu trebuie însă influențată nici de difuziunea reactantului gazos prin filmul limită de la exteriorul particulei. Influența difuziunii externe s-a urmărit prin compararea evoluției reacției unei particule de reactant solid într-un curent continuu de reactant gazos de concentrație constantă, cu aceeași evoluție într-o atmosferă staționară de reactant gazos de concentrație identică. Desfășurarea reacției într-un curent continuu se realizează într-un circuit închis de amoniac de concentrație constantă [3] iar atmosfera staționară se obține într-un exicator închis.

Conversia reactantului solid s-a determinat prin titrarea soluției de clorură de amoniu, obținută prin menținerea în apă a particulelor reactate, cu soluție de azotat de argint. Evoluția reacției în cele două sisteme este asemănătoare (fig. 1), astfel încît se alege ca sistem de conducere a determinărilor exicatorul, difuziunea externă neinfluențînd procesul.

Determinarea experimentală a cineticii reacției

Cinetica reacției (2) s-a determinat urmărind variația conversiei ractantului solid X_B în timp [6]. Modul de lucru a fost următorul: în exicator, s-a introdus o capsulă cu soluție de amoniac. După atingerea tensiunii de vapori, s-au introdus, cît mai repede, pe placa exicatorului mai multe fiole de cîntărire (fără capac) în care, în prealabil, s-au cîntărit circa 0,5 g particule de 2,4-dinitroclorbenzen de un anumit diametru. La anumite intervale de timp, s-a scos cîte o fiolă cu particule solide, cărora li s-a determinat conversia prin metoda menționată anterior. S-a lucrat cu diametrele: 0,5; 0,75; 1,2; 1,5; 3 și 4 mm și concentrații în amoniac gazos în exicator variind între $0,7 \cdot 10^{-3}$ — $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Se disting două tipuri de variație a conversiei. Pentru concentrații ale amoniacului mai mari de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, variația este liniară (fig. 2 *a*, *b*, *c*, *d*) iar pentru concentrații mai mici de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, variația este de forma curbelor din figura 3 *a*, *b*, *c*.

Viteza de reacție este definită de relația:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_A(t)}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

Ținînd seama de definiția conversiei reactantului *A* și de relația dintre conversiile celor doi reactanți *A* și *B* [6, 7], ecuația (3) aplicată reacției (1) devine:

$$-r_A = aC_{BO}\frac{\mathrm{d}X_B(t)}{\mathrm{d}t} \tag{4}$$

Din graficele de variație a conversiei reactantului solid în timp se determină valorile $\mathrm{d}X_B(t)/\mathrm{d}t$ pe baza metodei al cărei principiu s-a prezentat anterior. Extrapolarea rezultatelor la diametru zero al particulelor se poate face prin două variante. Se prezintă în continuare una din variante.

Pe baza graficelor din figurile 2 *a*, *b*, *c*, *d* și 3 *a*, *b*, *c* se trasează curbele de variație a conversiei reactantului solid în funcție de diametrul particulei, la diferite durate de reacție — figurile 4 *a*, *b*, *c*, *d*. Alura curbelor este asemănătoare pentru cele 7 concentrații ale componentului gazos cu care s-a lucrat, în figură prezentîndu-se graficele numai pentru patru dintre ele.

Din aceste grafice se poate determina, prin extrapolare, conversia reactantului solid la valoarea zero a diametrului particulei — X_{BO} — pentru diferite durate de reacție. Pentru extrapolare, s-a urmărit o linearizare a curbelor. S-a propus o corelație între conversia reactantului solid și diametrul particulei de forma:

$$X_B = a' + b'e^{-c'd} \tag{5}$$

Constantele a', b', c' se determină, pentru fiecare curbă, dintr-un sistem de trei ecuații obținute considerînd trei valori ale conversiei corespunzătoare la trei diametre. S-a constatat că punctele experimentale se încadrează satisfăcător în relații de forma (5) pentru valori mici ale diametrelor (d=1,5 mm) și s-a lucrat pentru aceste domenii. În figura 5, se prezintă pentru exemplificare două verificări ale relației (5) linearizînd-o sub forma:

$$\ln\frac{X_B - a'}{b'} = -c'd \tag{6}$$

Pentru fiecare curbă de tipul celor din figura 4, se obține o valoare a conversiei reactantului solid la

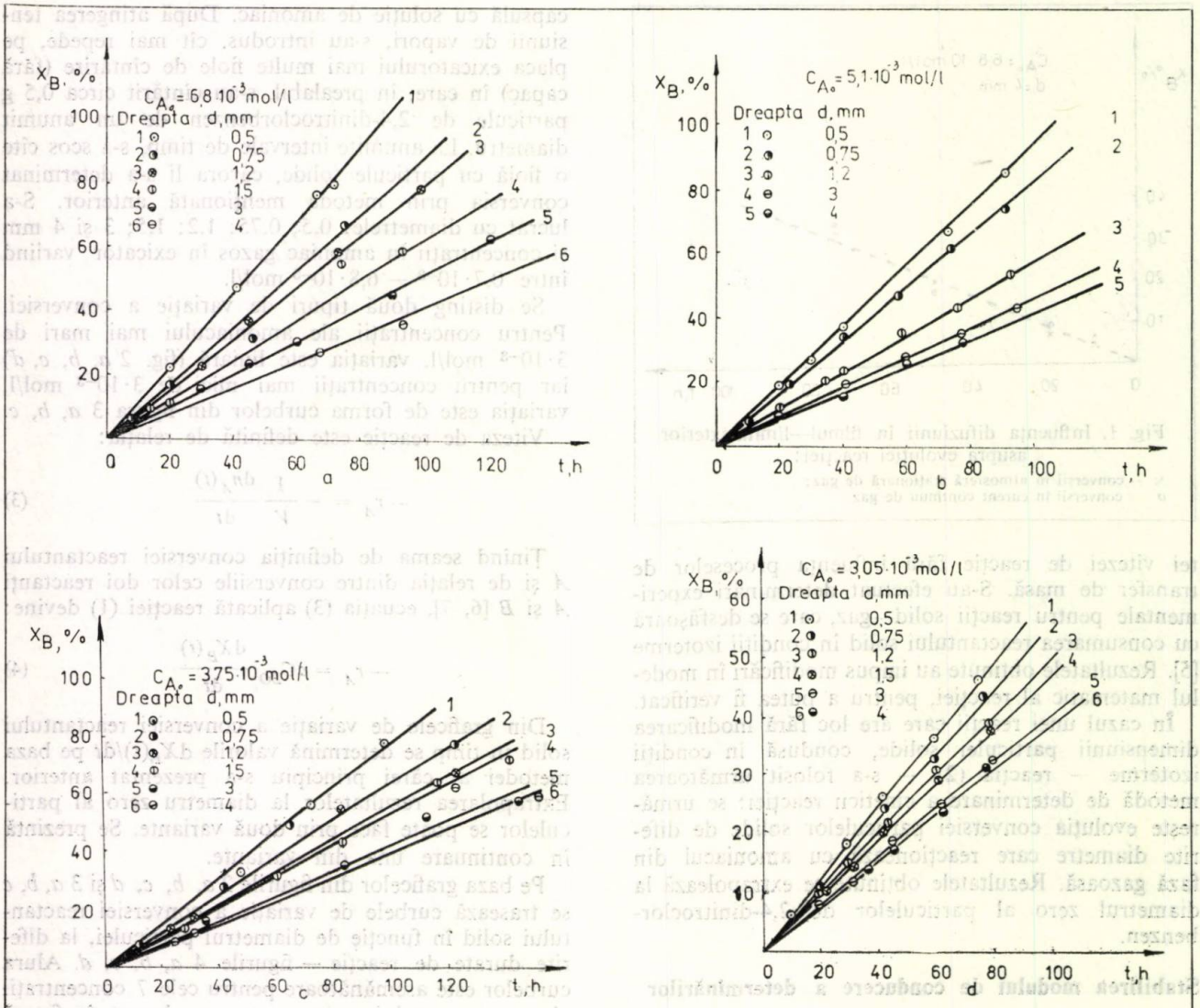


Fig. 2 *(a,b,c,d)*. Evoluția conversiei reactantului solid în timp, pentru concentrații ale amoniacului în fază gazoasă mai mari de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

diametru zero — X_{BO}. Odată verificată relația (5), pe baza ei, X_{BO} este:

$$X_{BO} = a' + b' \tag{7}$$

Pe baza rezultatelor obținute, se urmărește variația conversiei extrapolate (fără influența difuziunii în stratul poros) în timp pentru diferite concentrații ale amoniacului în amestecul gazos (fig. 6).

Pantele dreptelor din figura 6 sînt date în tabelul 1, în funcție de concentrația amoniacului în fază gazoasă.

Reprezentarea grafică a datelor din tabelul 1 scoate în evidență existența unor domenii diferite de comportare.

La concentrații ale amoniacului mai mari de aproximativ $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, variația este lineară și dreapta

Tabelul 1

VALORILE dX_{BO}/dt ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA AMONIACULUI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

$10^3 \cdot \frac{dX_{BO}}{dt}$, h^{-1}	16,25	12,11	9,228	6,63	2,35	1,2	0,81
$10^3 \cdot C_A$, mol/l	6,8	5,1	3,75	3,05	1,98	1,28	0,75

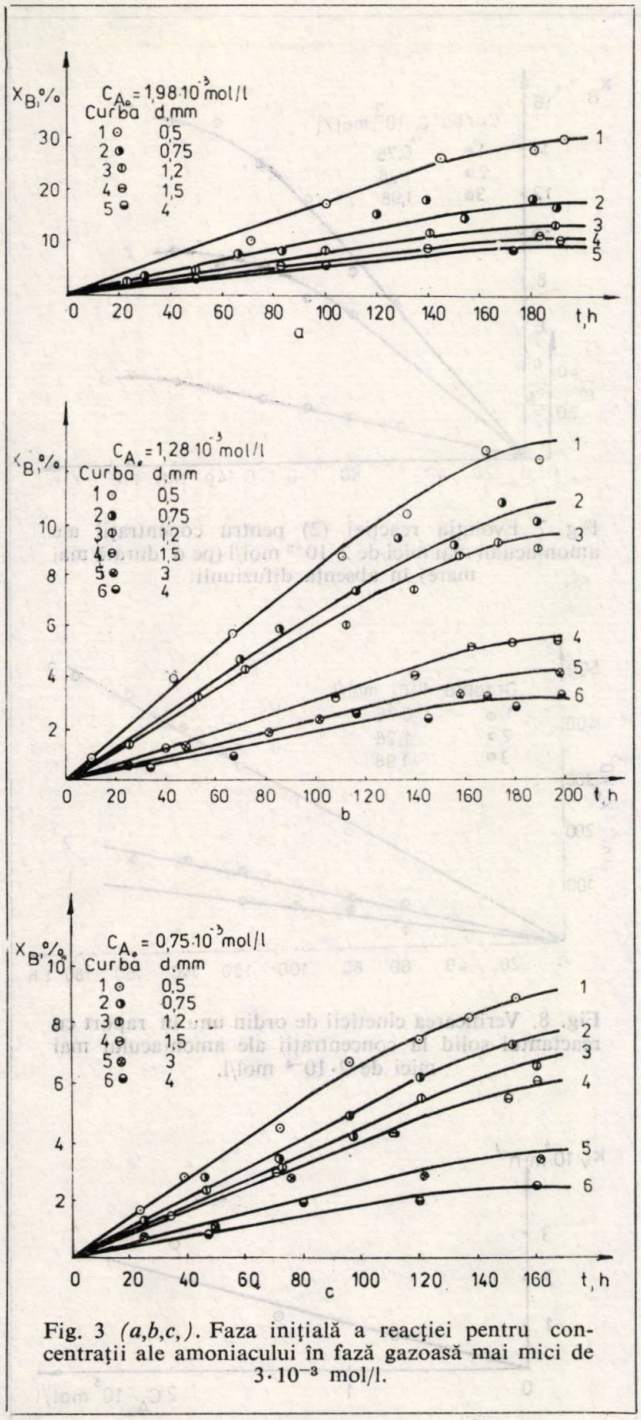


Fig. 3 *(a,b,c,)*. Faza inițială a reacției pentru concentrații ale amoniacului în fază gazoasă mai mici de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

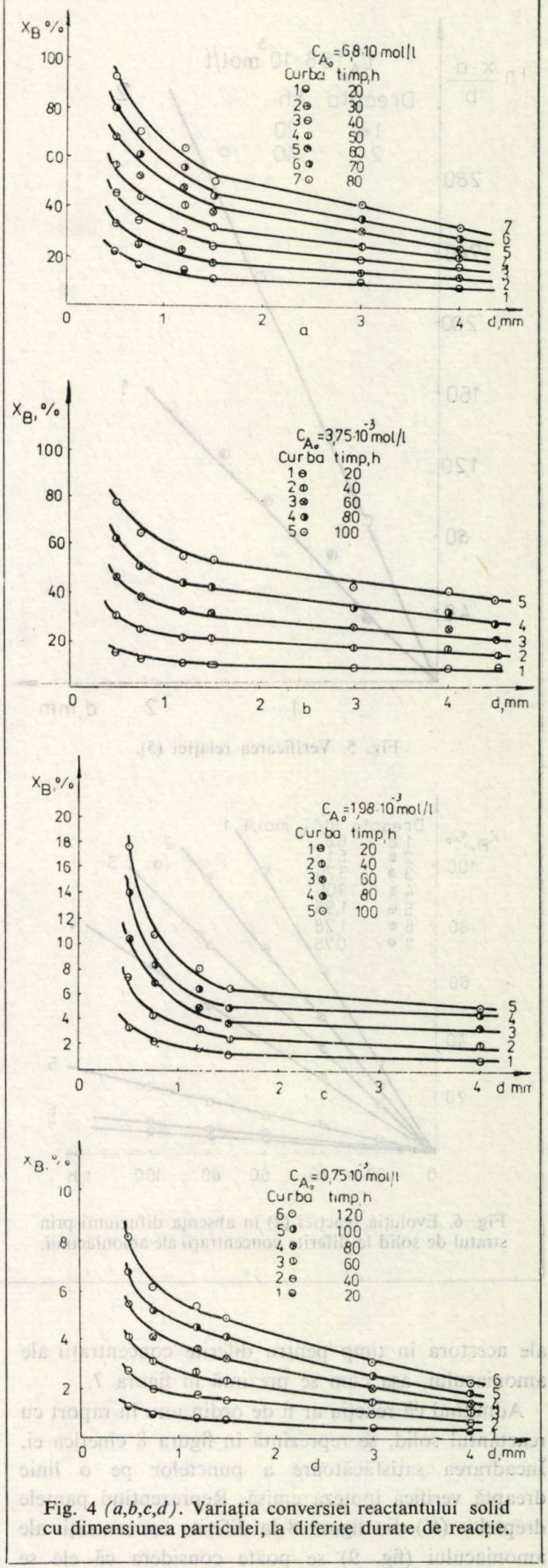


Fig. 4 *(a,b,c,d)*. Variația conversiei reactantului solid cu dimensiunea particulei, la diferite durate de reacție.

pe care se încadrează punctele trece prin origine, încît:

$$\frac{dX_B}{dt} = k_v \cdot C_A \tag{8}$$

cu $k_v = 2{,}374$ mol^{-1} lh^{-1}

Înlocuind expresia (8) în (4) se obține:

$$-r_A = ak_v C_{BO} C_A \tag{9}$$

Pentru concentrații ale amoniacului în fază gazoasă mai mici de aproximativ $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, se reiau curbele din figurile 3 *a*, *b*, *c* pentru o durată mai mare de reacție. Extrapolînd conversiile la diferite durate, pe baza relațiilor (5—7) se obțin variații

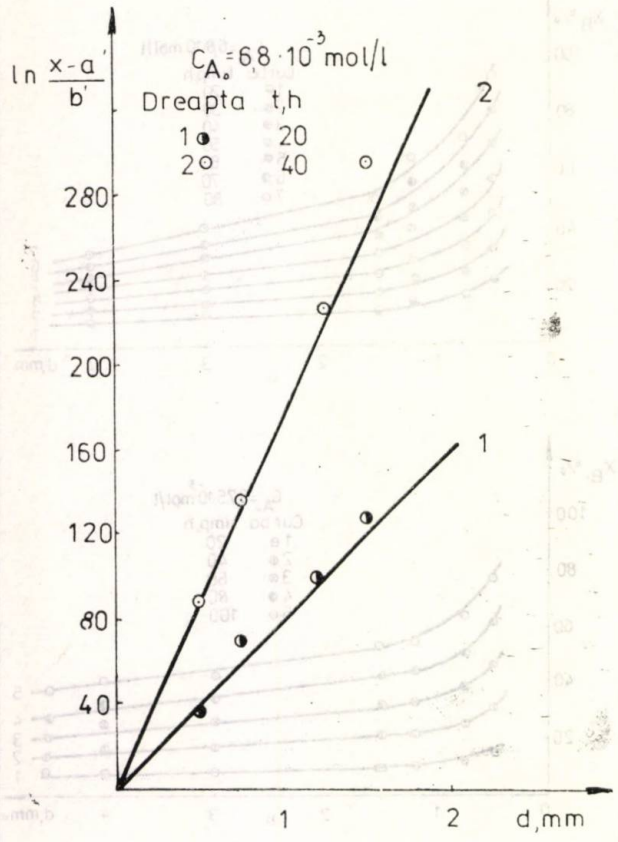


Fig. 5. Verificarea relației (5).

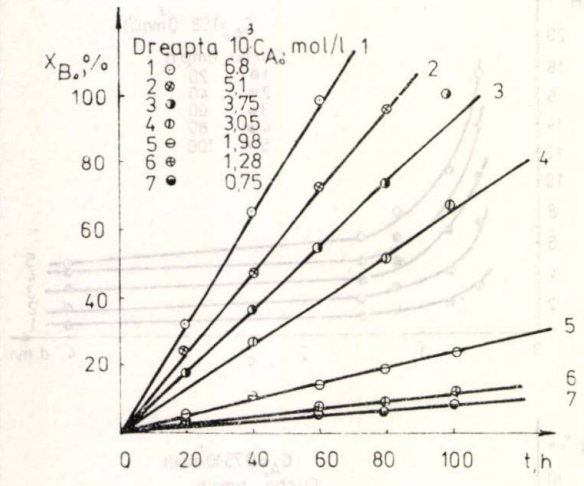


Fig. 6. Evoluția reacției (2) în absența difuziunii prin stratul de solid la diferite concentrații ale amoniacului.

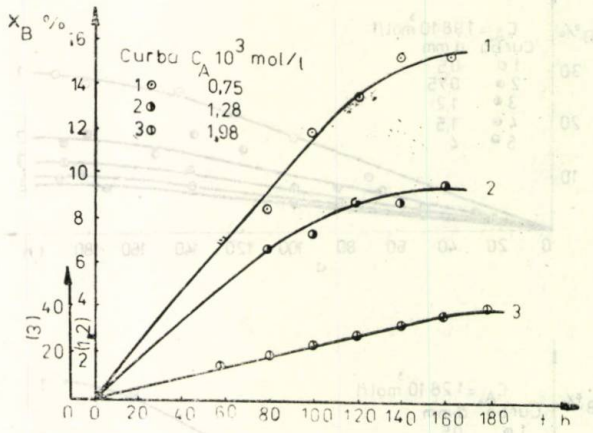


Fig. 7. Evoluția reacției (2) pentru conentrații ale amoniacului mai mici de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l (pe o durată mai mare) în absența difuziunii.

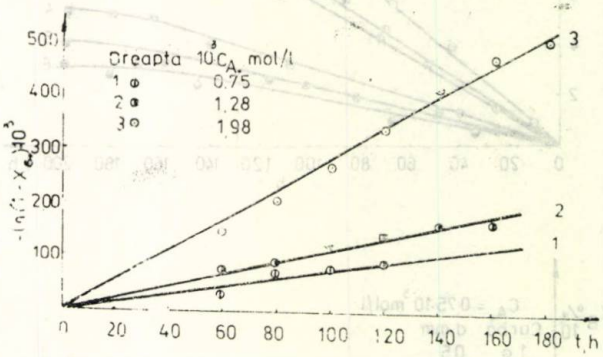


Fig. 8. Verificarea cineticii de ordin unu în raport cu reactantul solid la concentrații ale amoniacului mai mici de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

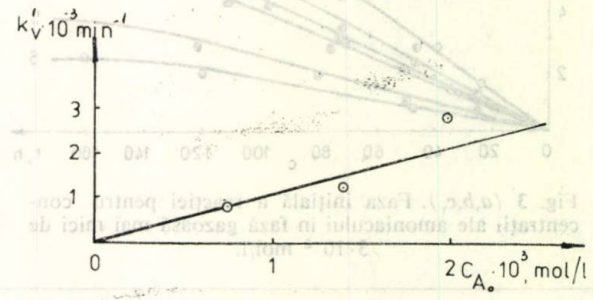


Fig. 9. Calcularea constantei vitezei de reacție pentru concentrații ale amoniacului mai mici de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

ale acestora în timp pentru diferite concentrații ale amoniacului, așa cum se prezintă în figura 7.

Admițînd că reacția ar fi de ordin unu în raport cu reactantul solid, se reprezintă în figura 8 cinetica ei. Încadrarea satisfăcătoare a punctelor pe o linie dreaptă verifică ipoteza emisă. Reprezentînd pantele dreptelor (b') din figura 8 la diferite concentrații ale amoniacului (fig. 9) se poate considera că ele se încadrează satisfăcător pe o dreaptă ce trece prin origine.

Se poate admite, deci, că la concentrații ale amoniacului mai mici de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l reacția (2) este de ordin unu în raport cu ambii reactanți, cu o constantă de viteză, la 20°C, de 0,8 $mol^{-1} \cdot lh^{-1}$.

La valori ale concentrației amoniacului cuprinse între 2 și $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ordinul de reacție ar putea avea valori fracționare.

Concluzii

Pentru determinarea cineticii unei reacţii necatalitice solid—gaz ce se desfăşoară în volum, s-a ales reacţia dintre 2,4-dinitroclorbenzen solid şi amoniac gazos. S-a propus o metodă pentru determinarea constantei de viteză fără influenţa difuziunii prin solid. S-a găsit că la concentraţii ale amoniacului în fază gazoasă mai mari de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, reacţia este de ordin zero în raport cu solidul şi unu în raport cu reactantul gazos cu o constantă de viteză de 2,374 l/mol, h la 20°C. La concentraţii ale amoniacului mai mici de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, reacţia este de ordin unu în raport cu fiecare dintre cei doi reactanţi, cu o constantă de viteză de 0,8 l/mol·h la 20°C.

Notaţii

a — coeficient stoichiometric, adimensional
a', b', c' — constante în ecuaţia (5)
C_A — concentraţia reactantului gazos (amoniac), mol/l
C_{AO} — concentraţia iniţială
C_B — concentraţia reactantului solid mol/l
C_{BO} — concentraţia iniţială
d — diametrul particulei solide, mm
k_v — constanta vitezei de reacţie raportată la volum, l/mol, h
n_A — numărul de moli de component A, mol
r_A — viteza de reacţie raportată la volum mol/l, h
t — timp h
V — volumul de reacţie, l
X_i — conversia componentului i, adimensional

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z. şi NICU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 5, 1976, p. 411.
2. TUDOSE, R. Z. şi NICU, V., B.I.P.G.Ploieşti, **9**, 1979, p. 63.
3. TUDOSE, R. Z. şi NICU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 5, 1979, p. 460.
4. TUDOSE, R. Z. şi NICU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 9, 1983, p. 820.
5. WEN, C. Y., WU, N. F., A.I.Ch.E.J., noiemb., 1976, p. 1012.
6. LEVENSPIEL, O. ,,Tehnica reacţiilor în ingineria chimică'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.
7. CURIEVICI, I. ,,Bazele tehnologiei chimice'', Inst. Politehnic Iaşi, 1981

Intrat în redacţie: 11.X.1984

recenzii

L. N. SELUDEAKOV, E. A. KOSIANOV, I. A. MARKONRENKOV: Kompleksnaia pererabotka silikatnych othodov. **Prelucrarea complexă a deşeurilor cu conţinut de silicaţi.** Ed. Nauka, Alma-Ata, R.S.S. Kazahă, 1985, 172 pag.

În monografia recenzată este sistematizat un material bogat privind elaborarea unor metode raţionale de valorificare a zgurilor şi cenuşilor din industria energetică, chimică şi siderurgică, care reprezintă deşeuri de mare tonaj. Această problemă are mare importanţă atît economică cît şi ecologică; găsirea de soluţii adecvate permite, pe de o parte, înlocuirea unor cantităţi mari de materii prime naturale, mai scumpe, cu deşeuri, iar, pe de altă parte, reducerea sau chiar lichidarea haldelor care ocupă terenuri utile şi poluează mediul înconjurător. În etapa actuală, cînd a devenit necesară prelucrarea minereurilor tot mai sărace datorită crizei de materii prime, cantităţile de deşeuri cu conţinut de silicaţi sînt în continuă creştere şi necesitatea valorificării lor devine şi mai acută.

Datele despre resursele de deşeuri cu conţinut de silicaţi şi gradul de utilizare a acestora în diferite ţări sînt incluse în capitolul 1 al lucrării, care mai cuprinde caracterizarea şi clasificarea proceselor de formare a zgurilor şi cenuşilor. Se arată că modul principal de valorificare a deşeurilor cu conţinut de silicaţi constă în utilizarea lor pentru fabricarea materialelor de construcţie necesare în tonaje foarte mari, realizîndu-se, în multe cazuri, o îmbunătăţire a calităţii acestor materiale.

În lucrare, s-a acordat o atenţie deosebită bazelor fizico-chimice ale proceselor tehnologice care asigură un mod raţional de prelucrare a deşeurilor de tipul respectiv. În acest sens, capitolul al 2-lea tratează legăturile dintre compoziţie, structură şi cele mai importante proprietăţi fizico-chimice şi tehnologice ale topitutilor de silicaţi şi alumosilicaţi. Se prezintă numeroase diagrame pentru un interval larg de compoziţii chimice şi temperaturi, cu izoliniile celor mai importante proprietăţi fizico-chimice şi tehnologice, ceea ce permite prognozarea lor cu precizie satisfăcătoare pentru scopuri practice.

În următorul capitol, se descrie fabricarea materialelor de construcţie pe bază de deşeuri industriale cu silicaţi. Şi aici, cu ajutorul diagramelor menţionate, s-au determinat domeniile de compoziţii cele mai avantajoase pentru obţinerea de materiale cu proprietăţi dorite. Se discută producerea diferitelor tipuri de materiale de construcţie, cum ar fi cimentul, materiale de umplutură pentru beton, vată minerală. Se insistă asupra proprietăţilor deosebite ale materialelor ce se obţin prin cristalizare dirijată a topiturilor de oxizi sau a sticlei şi asupra utilizărilor deşeurilor industriale cu conţinut de silicaţi în obţinerea unor asemenea materiale.

Ultimul capitol este consacrat problemelor legate de metalurgia neferoasă, unde se folosesc materii prime complexe şi scumpe şi unde este deosebit de actuală elaborarea unor tehnologii fără reziduuri, prin care să se asigure un grad ridicat de extracţie a tuturor componentelor care prezintă importanţă şi valorificarea completă a deşeurilor cu silicaţi. Situaţia se complică prin aplicarea procedeelor pirometalurgice moderne, intensive, care duc la creşterea pierderilor de metale în zgură, astfel încît, adesea, zgurile conţin mai multe metale decît minereul iniţial. În acest capitol, se descriu bazele teoretice ale extracţiei avansate a metalelor din topituri de oxizi, cu ajutorul fontei lichide carburate şi, se prezintă termodinamica şi cinetica proceselor de demetalizare. Sînt redate rezultatele verificării acestui procedeu la scară semiindustrială şi industrială, demonstrîndu-se posibilitatea aplicării lui pentru valorificarea complexă şi fără reziduuri a deşeurilor cu conţinut de silicaţi din domeniul metalurgiei neferoase.

În lucrare, s-a făcut o încercare de sistematizare a realizărilor tehnico-ştiinţifice în domeniul silicaţilor din ultimele decenii, în vederea elaborării criteriilor de apreciere şi alegere a metodelor raţionale de valorificare a zgurilor şi cenuşilor pe bază de silicaţi, cu obţinerea unor materiale de construcţie de calitate superioară.

Această tematică fiind actuală şi în ţara noastră, cartea recenzată se adresează cadrelor tehnico-ştiinţifice din industria chimică, energetică şi industria materialelor de construcţie.

TAMARA AMBRUŞ

CRISTIAN ZĂINESCU
DUMITRU HÂNCU
ANI RAŞCA
RADU Z. TUDOSE

Lungimea de intrare la curgerea filmelor subţiri de lichide nenewtoniene

C.Z.: 532.135

S-a stabilit o relaţie criterială pentru definirea lungimii zonei fără valuri la curgerea filmelor subţiri de lichide pseudoplastice. Ca şi în cazul newtonian, s-a dovedit că formarea valurilor este un fenomen ce depinde atît de numărul Reynolds cît şi de raportul între presiunea hidrostatică a coloanei de lichid în curgere netedă şi presiunea datorată tensiunii superficiale. S-a studiat experimental evoluţia lungimii de intrare la curgerea în film a unor soluţii apoase de carboximetilceluloză relevîndu-se dependenţe distincte ce denotă existenţa unei valori critice a numărului Reynolds.

The present paper gives a relation for determining the length of the waveless area which occurs during the flow of psueudoplastic liquids. As well as in the Newtonian case, the wave formation depends on the Reynolds number and on the ratio of the hydrostatic pressure of the smooth flow liquid column and the surface pressure. We also tested the evolution of the input length of the film flow of some aqueous carboxy methyl cellulose solutions. Critical values of the Reynolds number were obtained.

Устанавливалось критериальное отношение для определения длины области без волн при течении тонких фильмов псевдопластических жидкостей. Как и в ньютоновском случае отмечалось, что образование волн является явлением, зависящим как о числе Рейнольдс так и от отношения между гидростатическим дзвлением жидкой колонки в плоском течении и давлением вследствии её поверхностного напряжения. Экспериментально изучалась эволюция длины входа при течении в фильме водных растворов карбоксиметила — целлюлозы, проявляя отличающиеся зависимости, которые указывают на критическое назчение числа Рейнольдс.

Întîlnită în mai multe tipuri de utilaje din industria chimică, curgerea filmelor subţiri de lichid formează subiectul unor ample studii analitice şi experimentale. Apariţia valurilor s-a dovedit un fenomen care intensifică procesele de transfer de căldură şi de masă la ambele interfeţe, provocînd o amestecare puternică în masa lichidului şi mărind suprafaţa de contact între faze.

Etalarea unui film subţire de lichid a arătat, însă, că formarea valurilor nu este imediată. Fluidul străbate mai întîi o anumită distanţă de la distribuitor — numită lungime de intrare (sau de stabilizare) — în care filmul prezintă un aspect neted, neperturbat. În această zonă, curgerea este descrisă de teoria lui Nusselt [1].

În cazul filmelor subţiri newtoniene, pentru definirea lungimii zonei fără valuri s-a dedus o ecuaţie criterială de forma [2]:

$$\Pi_x = k\, Re^m \qquad (1)$$

Aceasta a fost obţinută dintr-o analiză dimensională, prin generalizarea unor rezultate ale teoriei lui Kapiţa [3]. Compararea cu experimentul a relevat că, deşi sînt acceptabile dependenţe de forma relaţiei (1), semnul exponentului m diferă de la un domeniu de numere Reynolds la altul. S-au pus astfel în evidenţă două valori critice: $Re_1 \simeq 80$ [4—6] şi $Re_2 \simeq 3\,200$ [7], între care exponentul m primeşte o valoare pozitivă.

Aceste comportări, total distincte, denotă modificări importante ale raporturilor de forţe care guvernează mişcarea în film. De asemenea, împărţirea în regimuri de curgere şi, în special, delimitarea acestora au fost puse foarte serios în discuţie.

Pentru fluidele nenewtoniene, date privind măsurători ale lungimii de intrare sînt disponibile în mai multe lucrări [8—10]. Aceste date nu au putut fi corelate analitic.

Majoritatea substanţelor prelucrate de industria chimică avînd un caracter nenewtonian, în cele ce urmează se efectuează o extindere a analizei la cazul filmelor subţiri de lichide pseudoplastice, în încercarea de a se deduce o relaţie criterială pentru prezicerea lungimii de intrare.

Dr. ing. CRISTIAN ZĂINESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.
Ing. DUMITRU HÂNCU, ing. ANI RAŞCA şi prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politechnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Considerații teoretice

Se consideră curgerea laminară a unui film subțire de lichid nenewtonian incompresibil, de-a lungul unui plan înclinat și neted. Schema curgerii este

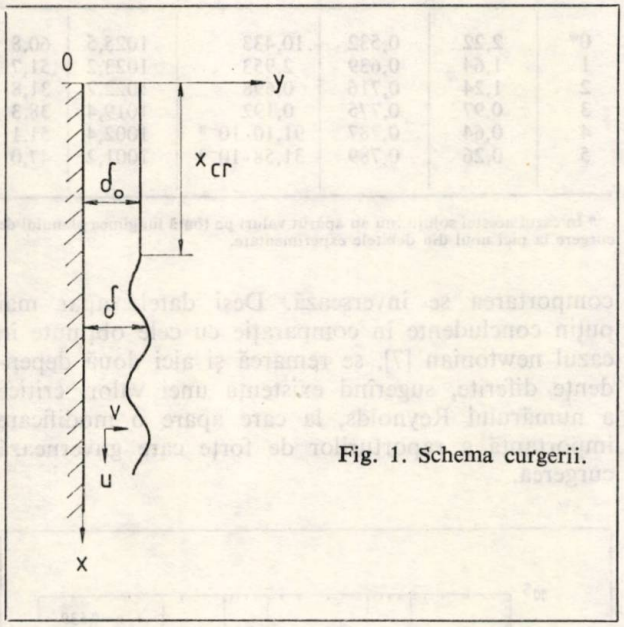


Fig. 1. Schema curgerii.

prezentată în figura 1. Ecuația reologică a lichidului este legea puterii:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{2}$$

Pentru mișcarea cu valuri, grosimea instantanee a filmului poate fi scrisă:

$$\delta = \delta_0 (1 + \varphi) \tag{3}$$

Soluția pentru funcția suprafeței libere φ se poate determina din relația [11]:

$$\varphi''' + \frac{\rho u_0}{\sigma \delta_0} (z-1)\left(z - \frac{n+2}{n+1}\frac{2n+1}{3n+2}\right)\varphi' = 0 \tag{4}$$

care este o ecuație diferențială de ordinul trei, liniară, omogenă, cu coeficienți constanți*.

Viteza medie a filmului, rezultată din extinderea analizei Nusselt, este:

$$u_0 = \frac{n}{2n+1}\left(\frac{\rho g_x}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \delta_0^{\frac{n+1}{n}} \tag{5}$$

iar viteza de propagare a valurilor, adimensională [11]:

$$z = \frac{2n+1}{n} \tag{6}**$$

Înlocuind ultimele două relații în ecuația diferențială (4), aceasta capătă forma:

$$\varphi''' + \frac{2n^2+3n+2}{(2n+1)(3n+2)}\frac{\rho \delta_0}{\tau}\left(\frac{\rho g_x \delta_0}{K}\right)^{\frac{2}{n}}\varphi' = 0 \tag{7}$$

sau, notînd cu N^2 coeficientul lui φ', întotdeauna pozitiv:

$$\varphi''' + N^2 \varphi' = 0 \tag{8}$$

Ecuația caracteristică are o rădăcină nulă și două rădăcini complexe. Soluția, eliminînd $\varphi = \text{const.}$, are forma:

$$\varphi = A \sin (Nx + B) \tag{9}$$

care este oscilația armonică simplă.

Cele două constante de integrare A și B ar trebui deduse din două condiții la limită. Se dispune numai de condiția:

$$\varphi = 0 \quad la \quad x = x_{cr} \tag{10}$$

Din (9) rezultă:

$$x_{cr} = \frac{\varkappa \pi - B}{N} = CN^{-1} \tag{11}$$

unde C este o nouă constantă numerică, necunoscută, care include B și constanta întreagă $\varkappa$. Se presupune, evident, pentru C o valoare singulară, așa că, din expresia lui N, se poate scrie că, dimensional:

$$x_{cr} = C\sqrt{\frac{(2n+1)(3n+2)}{2n^2+3n+2}\frac{\sigma}{\rho \delta_0}}\left(\frac{K}{\rho g_x \delta_0}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{12}$$

Dacă se pune în evidență numărul Reynolds al curgerii [8, 9]:

$$Re = \frac{12n}{2n+1}\frac{q}{g_x \delta_0}\left(\frac{\rho g_x \delta_0}{K}\right)^{\frac{1}{n}}, \tag{13}$$

unde

$q = u_0 \delta_0$ este debitul volumic pe unitatea de lățime a planului,

și dacă se notează cu:

$$\alpha = \frac{2n+1}{2n}\frac{2n^2+3n+2}{3n+2} \tag{14}$$

rezultă:

$$\frac{\rho g_x x_{cr}^2}{\sigma} = \frac{C^2}{\alpha\, Re} \tag{15}$$

Relația (15) sugerează că pot apărea dependențe de forma generală:

$$\Pi_x = k\,(\alpha\, Re)^m \tag{16}$$

unde Π_x este criteriul lungimii de intrare:

$$\Pi_x = \frac{\rho g_x x_{cr}}{\frac{\sigma}{x_{cr}}} \tag{17}$$

care apare drept un raport între presiunea hidrostatică a coloanei de lichid în curgere fără valuri și presiunea datorată tensiunii superficiale.

---

* În lucrarea lui Sylvester, Tyler și Skelland [8] a fost omis termenul $v(\partial u/\partial y)$ în ecuația curgerii și, din această cauză, ultimul termen al parantezei secunde a rezultat $(4n + 2) / (3n + 2)$.

** În lucrarea [8], z are expresia $(4 - n)/n$.

Constantele k şi m nu pot fi deduse analitic, în schimb pot fi determinate pe cale experimentală, la fel cum s-a procedat şi în cazul newtonian [2].

Partea experimentală

Schema instalaţiei experimentale utilizate este prezentată în figura 2 [12]. În esenţă, curgerea a avut loc pe un plan vertical, din polimetacrilat de metil,

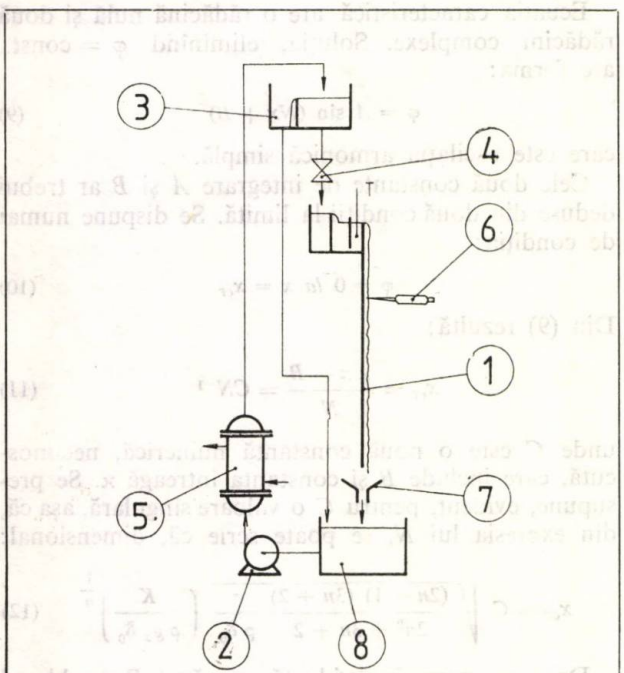


Fig. 2. Instalaţia experimentală:
1 — plan de curgere; *2* — pompă; *3* — rezervor de alimentare; *4* — robinet; *5* — schimbător de căldură; *6* — sondă electrică; *7* — dispozitiv de măsurare a debitului; *8* — rezervor.

lat de 30 cm şi lung de 2 m. Etalarea filmului s-a efectuat prin deversare. Lungimea de intrare s-a determinat vizual, cu ajutorul unei scale gradate ataşate planului de curgere.

Drept fluide pseudoplastice s-au utilizat soluţii apoase de carboximetilceluloză (CMC)*. Toate proprietăţile de curgere ale soluţiilor au fost determinate pe cale experimentală: densitatea, prin metoda picnometrică, tensiunea superficială, prin metoda ascensiunii capilare, iar proprietăţile reologice, cu ajutorul unui viscozimetru cu cilindri coaxiali „Rheotest-2". Rezultatele sînt ilustrate în tabelul 1.

În figura 3 sînt prezentate, în coordonate logaritmice, valorile experimentale ale criteriului Π_x, în funcţie de α Re. Datele au acoperit un domeniu larg al numerelor Reynolds (Re = 0,3—250), întindere datorată, în primul rînd, consistenţei lichidului.

La valori mici ale produsului α Re — cazul primelor trei concentraţii —, se observă, global, o scădere a lungimii de intrare cu debitul de curgere. Apoi,

* Polimer obţinut la Institutul de Chimie „Petru Poni" — Iaşi (CMC de viscozitate înaltă, η = 14 600 cP în soluţie de 2% în apă, măsurată cu viscozimetrul Brookfield, grad mediu de substituţie 0,57, pH = 7 [13]).

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE

t = 15°C

Soluţia	Concentraţia, %	n	K, Ns^n / m^2	ρ, kg/m³	$\sigma \cdot 10^3$, N/m
0*	2,22	0,532	10,433	1025,5	60,8
1	1,64	0,639	2,953	1023,2	51,7
2	1,24	0,716	0,698	1022,2	31,8
3	0,97	0,775	0,192	1019,4	38,3
4	0,64	0,787	$91{,}10 \cdot 10^{-3}$	1002,4	51,1
5	0,26	0,789	$31{,}58 \cdot 10^{-3}$	1001,2	47,0

* În cazul acestei soluţii, nu au apărut valuri pe toată lungimea planului de curgere la nici unul din debitele experimentate.

comportarea se inversează. Deşi datele apar mai puţin concludente în comparaţie cu cele obţinute în cazul newtonian [7], se remarcă şi aici două dependenţe diferite, sugerînd existenţa unei valori critice a numărului Reynolds, la care apare o modificare importantă a raporturilor de forţe care guvernează curgerea.

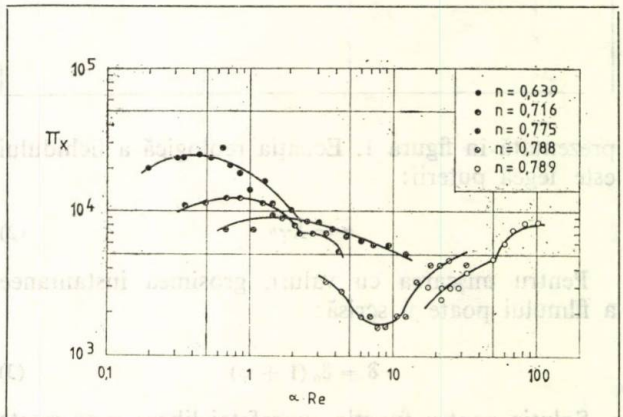


Fig. 3. Valori experimentale ale criteriului Π_x în funcţie de α Re

Concluzii

În această lucrare s-a stabilit o relaţie pentru definirea lungimii de intrare la curgerea filmelor subţiri de lichide nenewtoniene, pornind de la ipotezele analitice consacrate acestui tip de mişcare. S-a studiat evoluţia lungimii de intrare pe un domeniu larg al numerelor Reynolds, această primă comparare cu experimentul oferind rezultate mulţumitoare. S-au relevat şi aici două dependenţe distincte, sugerînd existenţa unei valori critice a numărului Reynolds.

Notaţii

A, B, C — constante numerice
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²
g_x = g cos θ, componenta după direcţia de curgere a acceleraţiei gravitaţionale, m/s²
K — consistenţa, Ns^n/m^2
k — constantă
m — exponent
n — indicele de curgere, adimensional

N — coeficient, m^{-1}
q — debitul volumic pe unitatea de lăţime a planului de curgere, $(m^3/s)/m$
Re — numărul Reynolds, definit prin relaţia (13)
u_0 — viteza medie a filmului, m/s
x, y — coordonate, m
x_{cr} — lungimea de intrare, m
α — funcţie definită prin relaţia (14), adimensională
$\dot{\gamma}$ — viteza de forfecare, s^{-1}
δ — grosimea instantanee a filmului, m
δ_0 — grosimea medie a filmului, m
θ — unghiul de înclinare a planului de curgere, rad
$\varkappa$ — constantă numerică întreagă
Π_x — criteriul lungimii de intrare, definit prin relaţia (17)
ρ — densitatea, kg/m^3
σ — tensiunea superficială, N/m
τ — tensiunea de forfecare, N/m^2
φ — funcţia suprafeţei libere a filmului, adimensională.

Bibliografie

1. NUSSELT, W., Z. Ver. Deut. Ing., **60**, 1916, p. 541.
2. ZĂINESCU, C. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. politeh. Iaşi, Mec., **28**, 1—4, 1982, p. 85.
3. KAPIŢA, P. L., Zh. Eksp. Teor. Fiz., **18**, 1948, p. 3.
4. STAINTHORP, F. P. şi ALLEN, J. M., Trans. Innst. Chem. Eng., **43**, nr. 3, 1965, p. 85.
5. TAILBY, S. R. şi PORTALSKI, S., Trans. Inst. Chem. Eng., **40**, nr. 2, 1962, p. 114.
6. SPINDLER, B., Structure des vagues et mécanismes des transferts a l'interface des films liquides, Bibl. CEA-BIB-228, 1978.
7. ZĂINESCU, C., HANCU, D., RAŞCA, A. şi TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 5, 1985, p. 460.
8. SYLVESTER, N. D., TYLER, J. S. şi SKELLAND, A. H. P., Canad. J. Chem. Eng., **51**, nr. 4, 1973, p. 418.
9. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIC, V., Chem. Eng. J. (Lausanne), **8**, nr. 3, 1974, p. 235.
10. TUDOSE, R. Z. şi IBĂNESCU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **25**, nr. 6, 1974, p. 512.
11. BOBOK, E., Period. Politech. Mech. Eng., **17**, nr. 3, 1973, p. 211.
12. TUDOSE, R. Z., ZĂINESCU, C. şi SVIECINSCHI, M., Mem. Secţ. Şt., 3, nr. 1, 1980, p. 215; Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1981.
13. OLARU, N. şi STEINBERG, S., Date de laborator, 1984.

Intrat în redacţie: 30.VII.1984

recenzii

F. R. HARTLEY: Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts. **Complecşi metalici pe suport. O nouă generaţie de catalizatori.** D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 1985, 318 pag.

Apărută în cadrul colecţiei de lucrări intitulată „Cataliză prin complecşi metalici", cartea constituie prima lucrare de acest gen publicată în literatura de specialitate. Acum 16 ani au apărut primele brevete în care erau descrişi catalizatori formaţi din complecşi metalici pe suport de polimeri. Cartea înmănunchează toate lucrările apărute în ultimii 15 ani. În lucrări ştiinţifice anterioare acestor brevete, au fost folosite ca suporturi pentru complecşii metalici răşini schimbătoare de ioni. Cu toate că, la început, lucrările s-au dezvoltat relativ încet, în timpul celui de-al şaptelea deceniu a crescut considerabil numărul acestora, datorită faptului că aproape orice catalizator metal complex folosit în cataliza omogenă a fost studiat pe un suport asemănător. Au fost studiaţi atît polimerii cît şi oxizii metalici ca suporturi, iar dintre polimeri, cel mai studiat suport a fost polistirenul.

Structurată în 11 capitole, cartea conţine prepararea, caracterizarea şi utilizarea acestui nou tip de catalizatori. Catalizatorii eterogeni sînt consideraţi prima generaţie iar cei omogeni a doua generaţie, astfel încît catalizatorii complecşi metalici pe suport, pot fi consideraţi a treia generaţie.. Se încearcă să se explice căile şi metodele necesare pentru obţinerea unui bun suport şi a unui bun catalizator, precum şi compatibilitatea dintre aceştia, pentru a realiza o înaltă activitate, selectivitate şi specificitate. În primul capitol. sînt prezentate generalităţi privind cataliza, complecşii metalici pe suport, cerinţele unui catalizator, tipurile de suporţi (polimeri organici şi suporţi anorganici), electrozi chimici modificaţi, enzime imobilizate şi reactivi pentru sinteze organice, catalizatori trifazici, heterogenizarea catalizatorilor metal complecşi (transfer de fază, complecşi metalici reţelari, complecşi solubili în apă) şi catalizatorii metalici pe suport de plastic.

Prepararea suporturilor constituie subiectul celui de-al doilea capitol, privind consideraţii generale asupra polimerilor organici, sistemele bazate pe stiren, polimeri nestirenici şi grefarea sub acţiunea radiaţiilor. În cadrul acestor subcapitole, sînt descrise introducerea de grupe funcţionale polistirenului preformat, copolimerizarea stirenului astfel obţinut, tehnica grefării radioactive, reacţiile ce au loc sub acţiunea radiaţiilor, factorii ce influenţează grefarea radioactivă, sisteme bazate pe bioxid de siliciu şi alţi suporţi anorganici.

Pentru a fixa metalele pe suporţi, se prezintă catalizatorii pe suport de schimbători de ioni, introducerea grupelor funcţionale pe suporţi, legătura dintre complexul metalic şi suportul polimeric efectuată prin legătura carbon-metal, polimerizarea monomerilor cu grupe funcţionale, reacţia directă dintre compuşii organometalici şi suprafaţa oxizilor anorganici, legarea la suprafaţă a carbonililor metalici de oxizii anorganici, catalizatorii suportaţi Ziegler-Natta, complecşi ai metalelor tranziţionale pe suport de oxizi. Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor pe suport este efectuată în capitolul al patrulea prin microanaliză, cromatografie, metode spectroscopice şi microscopice electronică.

Capitolul al cincilea se referă la utilizarea catalizatorilor de complecşi metalici pe suport prin optimizarea condiţiilor de utilizare, aplicaţii în laborator şi industrie.

Una din cele mai importante aplicaţii, hidrogenarea, este tratată în cadrul capitolului al şaselea, cu referire la natura suportului, efectul reticulării, natura solventului, natura complexului metalic, activitatea catalizatorului pe suport faţă de cea a catalizatorului omogen, selectivitatea şi stabilitatea. Sînt prezentaţi catalizatorii de hidrogenare pe suport: Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh. Se insistă asupra acestor complecşi de rodiu deoarece sînt cei mai utilizaţi în domeniu. Se prezintă hidrogenarea asimetrică cu Ir, Ni, Pd, Pt, metale actinoide. Capitolul se încheie cu prezentarea reducerii moleculelor anorganice şi adiţia Michael. Prin reacţia de hidroxilare prezentată în capitolul al şaptelea, se înţelege adiţia unităţilor de R_3Si şi H, la o grupă nesaturată. Capitolul al optulea se referă la reacţiile în care este implicat monoxidul de carbon, respectiv, hidroformilarea, carbonilarea metanolului, reacţia Fischer-Tropsch, reacţia de conversie a gazului de apă, formarea izocianaţilor prin carbonilarea compuşilor nitro şi a azidelor, sinteze ale aldehidelor şi cetonelor, substituţia liganzilor carbonil în carbonilii metalelor. Sînt prezenţi catalizatorii de cobalt şi rodiu pentru hidroformilare, precum şi alţi catalizatori ai metalelor tranziţionale pentru hidroformilarea asimetrică. În cadrul reacţiei Fischer-Tropsch, este descrisă formarea parafinelor, a olefinelor şi a alcoolilor.

Dimerizarea, oligomerizarea, polimerizarea, disproporţionarea şi izomerizarea sînt descrise în cadrul capitolului al nouălea unde, pe baza datelor existente autorul se referă la dimerizarea şi trimerizarea olefinelor, oligomerizarea şi ciclooligomerizarea dienelor, oligomerizarea acetilenelor, polimerizarea olefinelor cu catalizatori suportaţi pe oxizi anorganici şi polimeri, polimerizarea dienelor şi a acetilenei, copolimerizarea oxidului de propilenă cu bioxid de carbon, izomerizarea olefinelor (complecşi de zirconiu, fier, ruteniu, osmiu, nichel, paladiu) şi reacţiile de cuplare Grignard. În cadrul subcapitolului privind dimerizarea olefinelor, este citată lucrarea autorilor români E. Angelescu, A. Angelescu, S. Nenciulescu şi I. V. Nicolescu. În cadrul capitolului al zecelea, este descrisă oxidarea şi hidroliza cu referire la oxidarea hidrocarburilor, descompunerea peroxizilor, oxidarea compuşilor anorganici şi organici, clorurarea, hidroxilarea compuşilor aromatici şi a olefinelor, hidroliza nitrililor, substituţia nucleofilă a grupelor acetat şi hidroliza stereoselectivă a esterilor.

Ultimul capitol al cărţii se referă la posibilităţile de lucru în viitor şi concluziile cercetătorilor efectuate: reacţii consecutive în mai multe trepte, selectivitate, activitate şi dualitatea dintre suporţi anorganici şi organici.

Cartea se prezintă sub o formă grafică excepţională şi sugerează noi căi de cercetare în domeniu, este însoţită de o bibliografie deosebit de bogată în cadrul fiecărui capitol şi se adresează tuturor celor interesaţi în domeniu.

D. I. MARCHIDAN

DAN GHEORGHE MANCAŞ
DEMETRA DRĂGAN

Insecticide organofosforice microîncapsulate.

I. Determinarea cantitativă a Malationului şi a Disulfotonului din suspensii apoase de microcapsule

C. Z.: 543.544.25: : 632.91

Este descrisă o metodă de determinare cantitativă, folosind metoda gaz-cromatografică a insecticidelor S-1,2,bis(etoxicarbonil)etil-0,0-dimetilfosforoditioat (Malation) şi 0,0-dietil-S-2-etiltioetilfosforoditioat (Disulfoton) din suspensii apoase de microcapsule. Tehnica de lucru prezentată permite evaluarea conţinutului total de insecticid din sistem, cu o abatere-standard de 0,30—0,40%.

A gas-chromatographic method for the quantitative analysis of organophosphorus insecticides S-1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl 0,0-dimethylphosphorodithioate (Malathion), and 0,0-diethyl S-2-ethyl-thioethyl phosphorodithioate (Disulfoton) from aqueous suspensions of microcapsules is described. Standard deviations of 0,3—0,4% were obtained in the determination of the total content of both insecticides.

Описывается метод количественного определения с применением газ-хроматографии, инсектицидов S-1,2-бис(этоксикарбонил)-этил-0,0-диметилфосфородитиоат (Малатион) и 0,0-диэтил-с-2-этилтиоэтил-фосфородитиоат (дисульфотон) в водных суспензиях микрокапсуль. Излагаемая рабочая техника позволяет оценивать общее содержание инсектицида в системе, со стандартным отклонением 0,30—0,40%.

Suspensiile apoase de microcapsule conţinînd insecticide organofosforice sînt sisteme disperse, bifazice, substanţa activă (s.a.) fiind inclusă în componentele hidrofobe ale fazei disperse (miezul microcapsulelor) şi separată de mediul de dispersie apos printr-o membrană polimeră semipermeabilă (peretele microcapsulelor). După stropire pe sol sau vegetaţie şi evaporarea apei, se produce difuziunea lentă, cu viteză aproximativ constantă, a s.a. prin peretele poros al microcapsulelor. Acest tip de condiţionare a insecticidelor aparţine sistemelor cu acţiune dirijată şi controlată a substanţei biologic active [1, 2].

Pentru determinările cantitative de insecticide organofosforice din extracte în solvenţi organici, sînt cunoscute, în general, metode rapide, specifice şi exacte de analiză, bazate pe tehnica gaz-cromatografică (GC). Dozarea GC a insecticidelor organofosforice impune utilizarea unor coloane de separare special pregătite, în scopul evitării fenomenelor de adsorbţie şi/sau degradare, care influenţează negativ reproductibilitatea rezultatelor.

În cazul suspensiilor apoase de microcapsule, precizia determinărilor este condiţionată şi de modul de prelucrare a probei, care presupune realizarea unei extracţii lichid—lichid (L—L) cantitative a insecticidului respectiv, într-un solvent organic adecvat. În literatură, există unele date privitoare la extracţia cantitativă a s.a. din produsele comerciale suspensii apoase de microcapsule cu pereţi de poliamidă-poliuree PENNCAP-M (metilparation microîncapsulat), PENNCAP-E (paration microîncapsulat), KNOX OUT (diazinon microîncapsulat), aparţinînd firmei Pennwalt Corp. (S.U.A.). În procedeele respective, se recomandă, fie distrucţia pereţilor microcapsulelor, folosind dispozitive de construcţie specială tip omogenizator de ţesuturi, în prezenţa unui exces de solvent organic total miscibil cu apa — acetonitril [3, 4], fie diluarea prealabilă a probei cu apă şi agitare, 1—2 h cu un exces de solvent organic parţial miscibil cu apa — acetat de etil [5].

În această lucrare este descrisă o tehnică de lucru rapidă şi eficientă de determinare a conţinutului total de insecticide, Malation şi Disulfoton, condiţionate sub formă de suspensii apoase de microcapsule, folosind un dispozitiv de construcţie simplă pentru distrucţia microcapsulelor şi extracţia L—L, urmată de analiza GC a extractului.

Suspensiile apoase de microcapsule conţinînd Malation şi Disulfoton prezintă un interes potenţial de utilizare în ţară, în aplicaţii agrotehnice şi sanitare specifice.

Partea experimentală

Principiul metodei

Insecticidul eliberat prin ruperea microcapsulelor este extras în acetonitril conţinînd standard intern, iar extractul organic este analizat GC.

Chim. DAN GHEORGHE MANCAŞ, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică-Iaşi.
Chim. DEMETRA DRĂGAN, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"-Iaşi.

Materiale și reactivi

S-a utilizat acetonitril pur (min. 99%), etaloane pentru GC; Malation 99,5% (Cheminova, Danemarca), Disulfoton 99,8% (E.P.A., S.U.A.); soluțiile-etalon utilizate au concentrațiile din tabelul 1.

Tabelul 1

CONCENTRAȚIILE SOLUȚIILOR-ETALON, mg/ml

Nr. probă	Malation	Disulfoton
1	7,8399	5,8072
2	3,9199	2,9036
3	1,9599	1,4501
4	1,1739	1,0162
5	0,7839	0,5807
6	0,3919	0,2903
7	0,1959	0,1451

Obs.: Concentrația standardului intern = 0,7 mg/ml

Drept standard intern s-a folosit dibutilftalat chimic pur (puritatea nu are importanță deosebită atîta timp cît se lucrează cu același lot). Insecticidele utilizate în lucrare au fost: Fyfanon (Malation Premium Grade), min. 95% (Cheminova); Carbetox 85 (Malation tehnic) produs experimental cu 84% s.a., determinat de autori; Disulfoton 88 (tehnic), produs experimental cu 88% s.a., determinat de autori; suspensii apoase de microcapsule cu pereți de poliuree [6, 7], avînd dimensiuni medii de 1—5 μm, un conținut în material polimer în peretele microcapsulelor de circa 5% și diverse concentrații de s.a.: Malation MC 23,0 (Formularea A, s.a. Fyfanon), Malation MCț 21,0 (Formularea B, s.a. Carbetox 85), Malation MC 10,0 (Formularea C, s.a. Carbetox 85), Disulfoton MC 23,0 (Formularea D, s.a. Disulfoton 88). Conținutul de s.a. al preparatelor este exprimat în g/100 ml suspensie apoasă de microcapsule.

Aparatură

Dispozitiv pentru extracția L—L confecționat din sticlă Pyrom este format dintr-o eprubetă cu cioc și un piston, cu suprafețele de contact șlefuite (fig. 1). Mișcarea pe verticală și de rotație a pistonului este acționată manual.

S-a utilizat un gaz-cromatograf Fractovap 2 350 echipat cu detector de ionizare în flacără și înregistrator 1 mV. Coloana de separare din sticlă Pyrex (1,8 m×2 mm) s-a silanizat înainte de umplere cu 10% dimetildiclorsilan în toluen. Drept umplutură, s-a utilizat 2,6% SP-2250 (Supelco) depus pe Chromosorb W—AW modificat prin tratament cu Carbowax 20 M [8]. La capetele coloanei, s-a introdus vată de sticlă silanizată (Chrompack). Parametrii de lucru au fost: temperatura la injector și detector 225°C, iar la coloană 185°C (Malation) și 175°C (Disulfoton); gaz purtător (azot) — 33 ml/min, iar gazele la detector, hidrogen (0,5 at) și aer (1,1 at). Probele au fost injectate cu o seringă Hamilton de 0,01 ml.

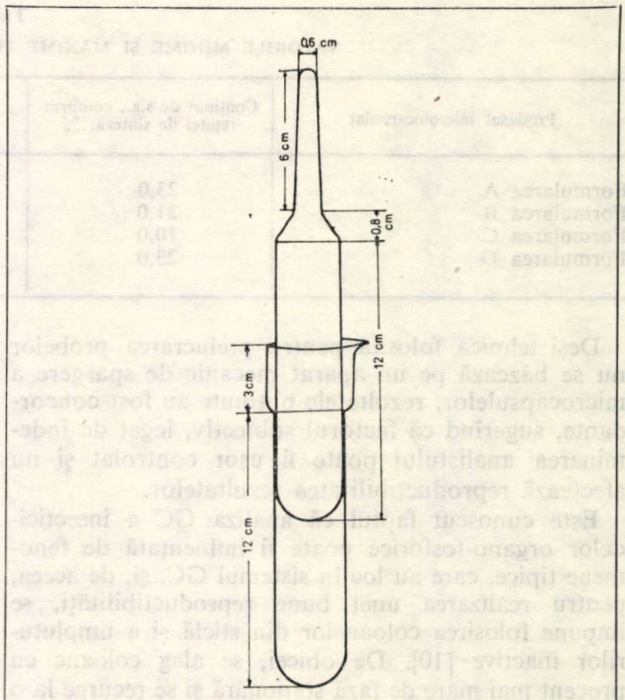


Fig. 1. Dispozitiv pentru extracția lichid—lichid.

Tehnica de lucru

În eprubeta tarată în prealabil, se introduc, fără a atinge pereții, cantități de 0,2—0,3 g probă de suspensie apoasă de microcapsule. Se adaugă acetonitril, conținînd 0,7 mg dibutilftalat/ml, în porțiuni de 1—2 ml și se manevrează pistonul, astfel încît să se efectueze distrucția microcapsulelor. Fracțiunile de lichid conținînd fragmente solide de material polimer, provenite din spargerea microcapsulelor, sînt transferate, apoi, într-un balon cotat de 25 ml. Se omogenizează conținutul balonului cotat și se lasă în repaus, pentru sedimentarea părții solide. Pentru analiza GC se folosește supernatantul limpede.

Înaintea efectuării analizei GC, coloana de separare se condiționează prin injecții repetate din soluția etalon nr. 1 (tabelul 1). Apoi se injectează, pe rînd, toate soluțiile-etalon, cîte trei injecții pentru fiecare nivel de concentrație, în scopul obținerii datelor pentru calculul dreptei de calibrare. Se măsoară înălțimea picurilor corespunzătoare insecticidului și standardului intern, obținute la analiza soluțiilor etalon, se calculează rapoartele X = mg insecticid/mg standard intern și Y = H insecticid/H standard intern și cu valorile obținute se calculează ecuația dreptei, conform unui model de calcul cunoscut [9]. Apoi se injectează în aparat proba de analizat și se determină valoarea lui Y, care, introdusă, în ecuația dreptei, conduce la obținerea cantității de insecticid în probă.

Rezultate și discuții

Prin analiza GC a soluțiilor etalon din tabelul 1 au fost determinate următoarele ecuații pentru dreptele de calibrare:

$Y = 0{,}2729X - 0{,}04843$ (la Malation);

$Y = 0{,}9223\ X - 0{,}0617$ (la Disulfoton).

Tabelul 2

VALORILE MINIME ŞI MAXIME PENTRU UN SET DE 10 DETERMINĂRI

Produsul microîncapsulat	Conţinut de s.a., conform reţetei de sinteză, %	Conţinut de s.a. determinat experimental, %		Eroare standard, %
		interval de valori	valoare medie	
Formularea A	23,0	22,40—23,20	22,75	0,29
Formularea B	21,0	20,20—21,30	20,70	0,36
Formularea C	10,0	9,40—10,30	9,80	0,36
Formularea D	23,0	22,10—23,40	22,70	0,34

Deşi tehnica folosită pentru prelucrarea probelor nu se bazează pe un aparat mecanic de spargere a microcapsulelor, rezultatele obţinute au fost concordante, sugerînd că factorul subiectiv, legat de îndemînarea analistului poate fi uşor controlat şi nu afectează reproductibilitatea rezultatelor.

Este cunoscut faptul că analiza GC a insecticidelor organo-fosforice poate fi influenţată de fenomene tipice, care au loc în sistemul GC, şi, de aceea, pentru realizarea unei bune reproductibilităţi, se impune folosirea coloanelor din sticlă şi a umpluturilor inactive [10]. De obicei, se aleg coloane cu procent mai mare de fază staţionară şi se recurge la o condiţionare prelungită prin doparea umpluturii cu injecţii din soluţii conţinînd insecticidul de analizat. În metoda prezentată, s-a utilizat o coloană cu umplutură specială, la care suportul a fost inactivat în prealabil, prin tratament cu Carbowax 20 M, la temperatură înaltă. Acest tratament a permis folosirea unui procent redus de fază staţionară, 2,6% şi scurtarea perioadei de condiţionare. Reproductibilitatea analizelor GC pe o astfel de coloană este evidenţiată şi de faptul că valoarea rezultatelor nu a fost influenţată de reducerea numărului de injecţii de condiţionare a umpluturii şi nici de renunţarea la injecţiile triple la efectuarea analizei probelor.

În tabelul 2, sînt prezentate rezultatele determinărilor conţinutului total din insecticidele Malation şi Disulfoton în suspensii apoase de microcapsule analizate. Determinări ale gradului de microîncapsulare a insecticidului, pentru formulările A—D, conform tehnicii de lucru descrise în literatură [5], au indicat valori de 99,0%. Prin urmare, conţinutul total de insecticid prezent în suspensie (microîncapsulat şi nemicroîncapsulat), evaluat prin metoda descrisă în această lucrare, corespunde cantitativ insecticidului eliberat din microcapsule prin spargerea acestora.

În toate cazurile, vechimea probelor supuse analizelor nu a depăşit două săptămîni (formulările *A*—*C*), respectiv, patru săptămîni (formularea *D*), de la data efectuării sintezei.

Condiţionarea sub formă de suspensii apoase de microcapsule este indicată doar în cazul insecticidelor organo-fosforice, practic insolubile în apă. Dacă valoarea solubilităţii în apă a Disulfotonului (25 mg/l, la 20°C) îndreptăţeşte clasificarea sa în grupa insecticidelor hidrofobe, solubilitatea mai ridicată a Malationului (145 mg/l, la 20°C) ar putea antrena pierderi de s.a. din miezul microcapsulelor, ca urmare a difuziunii acesteia prin membrana polimeră, la durate mari de stocare a produsului microîncapsulat.

Concluzii

Metoda de analiză GC descrisă permite obţinerea unor rezultate utile la determinarea cantitativă a insecticidelor organo-fosforice Malation şi Disulfoton, condiţionate sub formă de suspensii apoase de microcapsule. A fost realizat şi experimentat un dispozitiv simplu, destinat efectuării operaţiilor de rupere a microcapsulelor şi de extracţie a insecticidului într-un solvent organic, pentru a fi analizat.

Bibliografie

1. MARRS, G. J. şi SEAMAN, D., Pestic. Sci., 9, 1978, p. 402.
2. SCHER, H. B. ,,Microencapsulated Pesticides", in Controlled Release Pesticides ACS Symposium Series 53, Ed. Scher, H. B., Washington D. C., 1977, p. 126.
3. KARR, J. J., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 60, 1977, p. 862.
4. KARR, J. J., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63, 1980, p. 999.
5. ARGAUER, R. J., J Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 1980, p. 1003.
6. DRĂGAN, D. şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 73829, 1980.
7. DRĂGAN, D., şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 76732, 1981.
8. MANCAS, D. G., Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nt. 8, 1980, p. 804.
9. * * * ,,Official Methods of Analysis of the Association of Official-Analytical Chemists", Ed. Horwitz, W,, Twelfth Edition, The Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., 1975, p. XVI.
10. AMBRUS, A., ,,Gas-Liquid Chromatography: Principles for Selection of Column Packings and Carrier Gas Parameters", în ,,Pesticide Residue Analysis — Interim Document 14", World Health Organization, Copenhagen, 1984, p. 120.

Intrat în redacţie: 11.IV.1985

LUMINIŢA VLĂDESCU
ZENOVIA MOLDOVAN

Procedeu de recuperare a tiosulfatului de sodiu din soluţii diluate folosind răşini schimbătoare de ioni

C.Z.: 661.833.544.004.86: 661.183.38

Pe baza rezultatelor experimentale, se propune o schemă generală de lucru, în cadrul căreia se realizează recuperarea tiosulfatului de sodiu din soluţii diluate, care conţin anioni sulfat şi sulfit, precum şi a unora dintre reactivii folosiţi în procedeul de schimb ionic.

Starting from experimental results, this paper presents a general working scheme for the recovery of sodium thiosulphate out of diluted solutions containing sulphate and sulphite anions, and for the recovery of several reagents used in the ion exchange process.

В настоящей работе предлагается, на основе экспериментальных результатов, общая схема работы в рамках которой осуществляется рекуперация тиосульфата натрия из разбавленных растворов, содержащих сульфатные и сульфитные анионы, а также некоторые из использующихся в процессе ионного обмена реактивов.

Tiosulfatul se găseşte în diferiţi efluenţi industriali, între limite largi de concentraţii, însoţit, de obicei, de anionii sulfat şi sulfit. Pentru recuperarea sa, sînt necesare operaţii de separare şi de concentrare, care se pot executa în condiţii economice, folosind răşini schimbătoare de ioni.

Într-o lucrare anterioară [1], au fost stabilite condiţiile de lucru pentru separarea unui amestec format din anionii $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} şi SO_3^{2-} cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni.

La baza separării a stat faptul că, dintre cei trei anioni, într-un sistem de schimb ionic, numai tiosulfatul rămîne în soluţie în prezenţa ionilor Sr^{2+}, în timp ce sulfatul şi sulfitul precipită în răşină. Indiferent de răşina folosită, cationit sau anionit, tiosulfatul obţinut în urma separării se află în soluţie în prezenţa cationilor Sr^{2+}.

Deoarece, pe de o parte, tiosulfatul se foloseşte în majoritatea aplicaţiilor practice ca sare de sodiu, iar pe de altă parte, este economic să se recupereze ionii de Sr^{2+} pentru a fi folosiţi într-un nou ciclu de separare, în această lucrare au fost stabilite condiţiile de obţinere a tiosulfatului de sodiu din tiosulfat de stronţiu, precum şi de recuperare a clorurii de stronţiu. Pe baza rezultatelor experimentale, se propune o schemă generală de lucru, în cadrul căreia se realizează recuperarea tiosulfatului de sodiu din soluţii diluate, precum şi a unora dintre reactivii folosiţi în procedeul de schimb ionic.

Dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti-Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ZENOVIA MOLDOVAN, Combinatul Chimic — Făgăraş.

Partea experimentală

Materiale şi aparate au fost utilizate:

— răşină schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3;

— răşină schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1;

— soluţii apoase de tiosulfat de sodiu, sulfat de sodiu şi sulfit de sodiu cu titru cunoscut;

— soluţie apoasă de $SrCl_2$ 1 M;

— soluţie apoasă de NaCl 10%;

— soluţii apoase de HCl 0,5M, 1M, 2M şi 4M;

— spectrometru SPECOL Carl Zeiss Jena;

— spectrometru de absorbţie atomică Pye-Unicam SP 191.

Experienţele de schimb ionic au fost efectuate în coloane de sticlă de 40 cm lungime, cu diametrul de 1 cm, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu şlif, iar la partea inferioară cu un robinet. Răşinile schimbătoare de ioni au fost purificate şi activate în formele ionice H^+ şi, respectiv, Cl^- sub acţiunea HCl 4 M, după care au fost spălate cu apă distilată pînă la reacţie negativă pentru ionii Cl^-. Pentru a trece răşina schimbătoare de cationi din forma ionică H^+ în forma Na^+, ea a fost pusă în contact cu soluţie de NaCl 10%, care a fost lăsată să curgă prin coloana cu răşină, pînă cînd *p*H-ul soluţiei efluent a devenit egal cu *p*H-ul soluţiei de NaCl şi apoi s-a spălat cu apă distilată, pînă la probă negativă pentru ionii Cl^-.

Determinarea cantitativă a ionilor Na^+ şi Sr^{2+} s-a făcut prin spectrometrie de emisie şi de absorbţie în

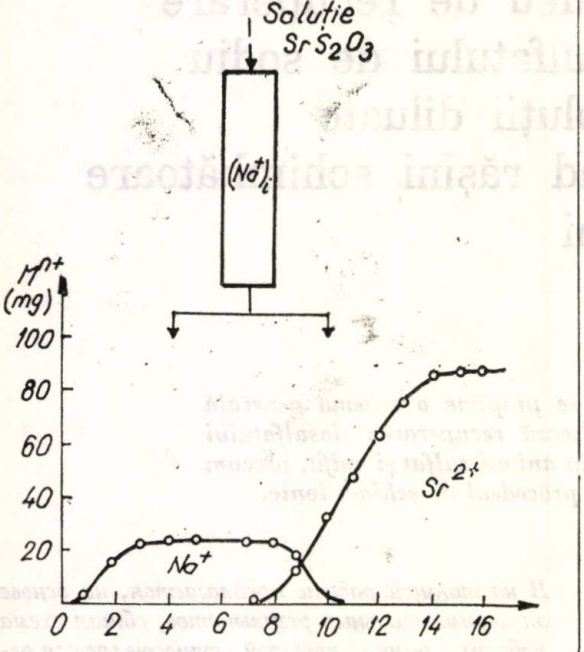


Fig. 1. Curbele de deplasare a ionilor Na^+ dintr-o rășină sulfonică de către ionii Sr^{2+} din soluție apoasă.

flacără [2]. Anionii tiosulfit și sulfit au fost determinați spectrometric în prezență de $FeCl_3$ și α,α'-dipiridil [3], iar sulfatul printr-o metodă indirectă de titrare cu Complexon III [4].

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru a fost studiată comportarea la schimb ionic a cationilor Sr^{2+} în cadrul echilibrelor:

$$(Sr^{2+})_R + (H^+)_S \rightleftarrows (Sr^{2+})_S + (H^+)_R$$

$$(Sr^{2+})_S + (Na^+)_R \rightleftarrows (Sr^{2+})_R + (Na^+)_S$$

În scopul obținerii de tiosulfat de sodiu, pornind de la tiosulfatul de stronțiu rezultat în urma aplicării metodei de separare și concentrare [1], s-a folosit o rășină schimbătoare de cationi în forma ionică Na^+. Soluția de tiosulfat de stronțiu a fost trecută prin coloana cu cationit Na^+ cu viteza de 0,6 cm³/min; efluentul a fost colectat în fracțiuni de cîte 10 cm³, în fiecare determinîndu-se conținutul de Na^+ și de Sr^{2+}.

Curbele din figura 1 arată că are loc deplasarea rapidă a ionilor de Na^+ din rășină de către ionii de Sr^{2+} din soluție, ceea ce era de așteptat, dată fiind afinitatea mai mare a unei rășini sulfonice pentru Sr^{2+} decît pentru Na^+ [5].

Deci, prin trecerea soluției de tiosulfat de stronțiu printr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi în forma ionică Na^+, se obține o soluție efluent, care conține numai tiosulfat de sodiu. În vederea colectării soluțiilor de tiosulfat pure, trebuie să se stabilească, în prealabil, limita de saturare cu ioni Sr^{2+} a coloanei de rășină (Na^+). Cantitatea de soluție de tiosulfat de stronțiu care poate fi convertită în tiosulfat de sodiu va fi cu atît mai mare, cu cît se vor folosi coloane mai lungi, sau baterii de coloane.

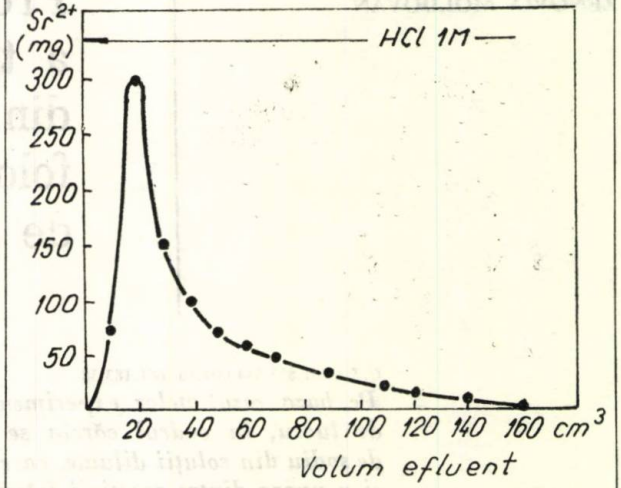


Fig. 2. Curba de eluție a ionilor Sr^{2+} dintr-o rășină sulfonică cu HCl 1 M.

Ionii Sr^{2+} reținuți în cationit pot fi recuperați cantitativ prin eluare cu soluție de HCl, obținîndu-se $SrCl_2$. Deoarece, după cum se vede din figura 2, eluarea cu HCl 1 M nu se face rapid (curba de eluție prezintă trenă), soluția de $SrCl_2$ obținută va conține și o cantitate de HCl. De aceea, înaintea folosirii sale într-un nou ciclu de recuperare a tiosulfatului din amestecuri, ea trebuie evaporată pînă la îndepărtarea HCl.

Pentru regenerarea rășinii schimbătoare de anioni, folosită în cadrul procedeului de separare [1], în care au rămas anionii sulfat și sulfit după eluarea tiosulfatului cu $SrCl_2$, s-au folosit soluții de HCl 2 M și NaCl 10%. Prezența HCl a condus la solubilizarea sulfatului și sulfitului de stronțiu. Prin spălarea coloanei în continuare cu soluție de NaCl 10%, s-a realizat îndepărtarea completă a anionilor SO_4^{2-} și SO_3^{2-} din rășină și regenerarea acesteia în forma ionică Cl^-.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a elaborat un procedeu de schimb ionic pentru obținerea de tiosulfat de sodiu din soluții care conțin și anioni sulfat și sulfit.

În cadrul schemei generale de lucru prezentate în figura 3, sînt incluse atît etapele de separare și concentrare, cît și cele de recuperare a reactivilor folosiți.

După cum se vede din figura 3, soluția din care urmează să se recupereze tiosulfatul se trece printr-o coloană cu rășină schimbătoare de anioni puternic bazică în forma ionică Cl^-, pînă cînd unul din componenții acesteia apare în efluent, semn că s-a atins capacitatea de saturare a coloanei. În acest fel, dintr-un volum mare de soluție diluată, se concentrează în rășină întreaga încărcătură anionică a acesteia. După spălarea coloanei cu apă distilată, se trece prin rășină soluție de $SrCl_2$ 1 M, obținîndu-se un efluent bogat în tiosulfat de stronțiu. Prin trecerea acestei soluții printr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi în forma ionică Na^+, se recuperează stronțiul, care este concentrat în rășină, și se obține o soluție de tiosulfat de sodiu, drept efluent.

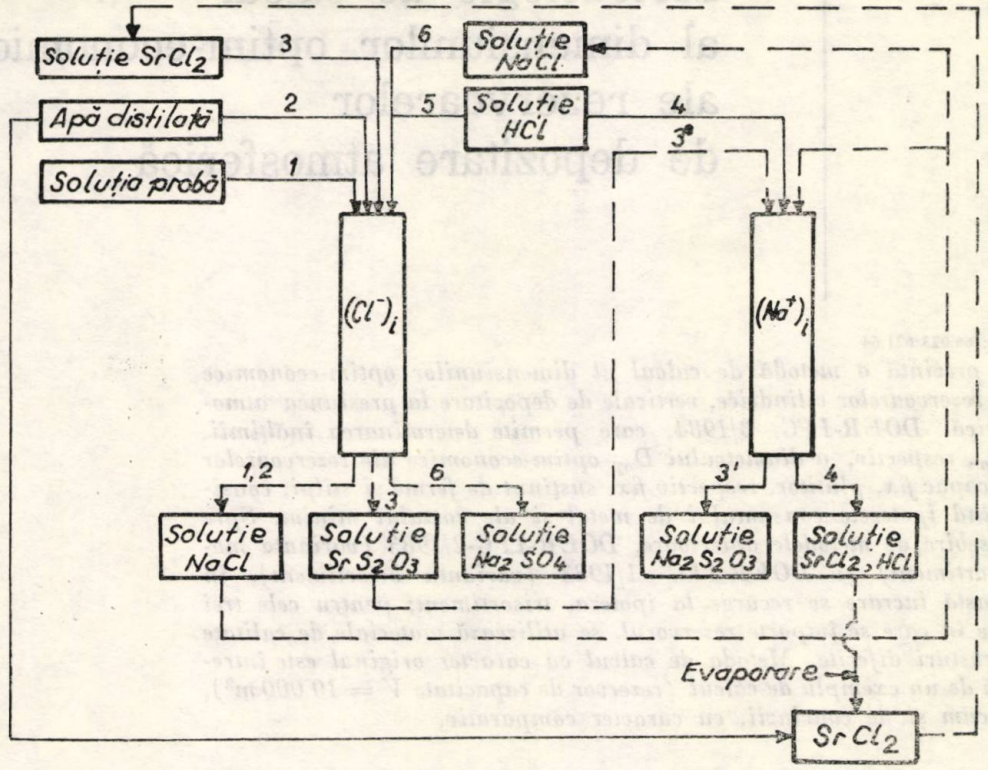


Fig. 3. Schema generală de lucru pentru recuperarea tiosulfatului de sodiu din soluții diluate care conțin și anioni sulfat și sulfit.

Soluția de $SrCl_2$, necesară pentru eluarea tiosulfatului, se recuperează trecînd printr-o coloană cu cationit (Sr^{2+}) soluție de NaCl, precum și prin solubilizarea sulfatului și sulfitului de stronțiu sub acțiunea HCl 2 M asupra anionitului.

Procedeul de lucru descris a fost aplicat pentru recuperarea tiosulfatului de sodiu din soluții cu conținut de 1% tiosulfat, sulfat și sulfit. Pornind de la probe de cîte 3 l din soluția de amestec, s-au obținut de fiecare dată cîte 100 cm^3 de soluție de tiosulfat de sodiu 30%. Reactivii $SrCl_2$, HCl și NaCl folosiți nu se consumă decît parțial, ei recirculîndu-se, iar rășinile schimbătoare de ioni pot fi folosite în numeroase cicluri de recuperare.

Concluzii

Pe baza rezultatelor experimentale, se propune un procedeu de recuperare a tiosulfatului de sodiu din soluții diluate care conțin și anioni sulfat și sulfit.

Schema de lucru cuprinde etapele și operațiile necesare pentru concentrarea anionilor în rășină, obținerea tiosulfatului de sodiu și recuperarea clorurii de stronțiu folosită ca eluant specific pentru tiosulfat. Ca produs secundar, se poate obține sulfat de sodiu.

Bibliografie

1. VLĂDESCU, L. și GHINEA, S., Rev. Roumaine Chim., 29, 1984, p. 507.
2. PINTA, M.,,Spectrometrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique", Masson et Cie, Paris, 1971.
3. VLĂDESCU, L., Bul. Inst. Politehnic — București (în curs de publicare).
4. LITEANU, C.,,Chimia analitică cantitativă — Volumetria", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
5. TREMILLON, B. ,,Les séparations par les résines echangeuses d'ions", Gauthier-Villars, Paris, 1965.

Intrat în redacție: 29.V.1985.

ŞTEFAN TEODORESCU

Metodologie de calcul al dimensiunilor optim-economice ale rezervoarelor de depozitare atmosferică

C.Z.: 66.023:621.64

Se prezintă o metodă de calcul al dimensiunilor optim-economice ale rezervoarelor cilindrice, verticale de depozitare la presiunea atmosferică, DOER-IPG—3/1984, care permite determinarea înălţimii, H_{op}, respectiv, a diametrului D_{op} optim-economice ale rezervoarelor cu capac fix, plutitor, respectiv fix, susţinut de ferme şi stîlpi, considerînd ipotezele consumului de metal şi ale costului minim. Spre deosebire de metodele anterioare, DOER-1PG-2/1983 (varianta monosortiment) şi DOER-IPG—1/1983 (varianta bisortiment), în această lucrare se recurge la ipoteza, trisortiment; pentru cele trei zone în care se împarte rezervorul, se utilizează materiale de calitate şi costuri diferite. Metoda de calcul cu caracter original este întregită de un exemplu de calcul (rezervor de capacitate $V = 10\,000\ m^3$), precum şi de concluzii, cu caracter comparativ.

This paper presents a method for the calculation of the optimum economical dimensions of the cylindrical and vertical atmospheric pressure storage tankers. Symbolically named DOER-IPG-3/1984, the method makes possible the determination of the optimum economical height H_{op} and of the optimum diameter D_{op}, respectively, of the floating roof tanks and of the truss and post supported cone roof tanks, having in view the metal consumption and the lowest cost. Unlike the previously used DOER-IPG -2/1983 (the monobrand version) and DOER -1PG-1/1983 (the double brands version) methods the present paper deals with the triple brand version hypothesis; for the three sections in which the tank is devided, materials of various commercial grades and costs are used. The original calculation method is illustrated by examples (V capacity tank = 10,000 m³) and by comparative conclusions.

В настоящей статье описывается метод расчета экономически оптимальных размеров резервуаров хранения при атмосферном давлении DOER—IPG-3/1984, который позволяет рассчитывать экономически оптимальную высоту H_{op} и диаметр D_{op} резервуаров с неподвижной, плювучей, соответственно неподвижной, закрепленной на фермах и столбах крышей, с учетом гипотез о минимальном расходе металла и стоймости. В отличие от предыдущих методов DOER—IPG-2/1983 (вариант моносортимент) и DOER—IPG-1/1983 (вариант бисортимент) в этой работе относятся к случаю трисортимент для трех зон, в которых разделяется резервуар, используются материалы разных качеств и стоимостей. Метод расчета, оригинального характера, иллюстрируется расчетным примером (резервуар емкости. V = 10000 м³) и дополняется выводами сравнительного характера.

Rezervoarele de depozitare atmosferice cilindrice cu ax vertical, varianta trisortiment, în afara formei geometrice, volumului şi tipului constructiv al capacului (de tipurile: fix, plutitor, menţinut pe conture şi stîlpi de repartiţie în cîmp), sînt structuri metalice care, din punct de vedere constructiv, includ şase zone constructive de rezistenţă: zona fundului şi capacului (0), zona superioară de grosime constantă a mantalei (*1*), zona mijlocie activă a mantalei, de secţiune variabilă în trepte (*2*), zona mijlocie neactivă (de rotunjire) (*4*), zona inferioară activă (*3*) şi neactivă (*5*). Zonele (*0*) şi (*1*) sînt construite din oţeluri de calitate obişnuită, caracterizate prin: caracteristica de rezistenţă, σ_1 şi costul unitar K_1. Zonele (*2*) şi (*4*) sînt confecţionate din oţeluri de calitate mai bună, caracterizate prin: caracteristica de rezistenţă σ_2 şi costul unitar K_2, iar zonele (*3*) şi (*5*) sînt confecţionate din oţeluri caracterizate prin: caracteristica de rezistenţă σ_3 şi costul unitar K_3.

În varianta trisortiment, dimensiunile optim-economice teoretice (înălţimea H_{cpt} şi raza optimă R_{opt}) sînt stabilite pe baza a două ipoteze: costul şi, respectiv, consumul minim de metal.

În afara ipotezei de bază, metoda elaborată de autor mai admite următoarele două ipoteze auxiliare:

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petrochimică.

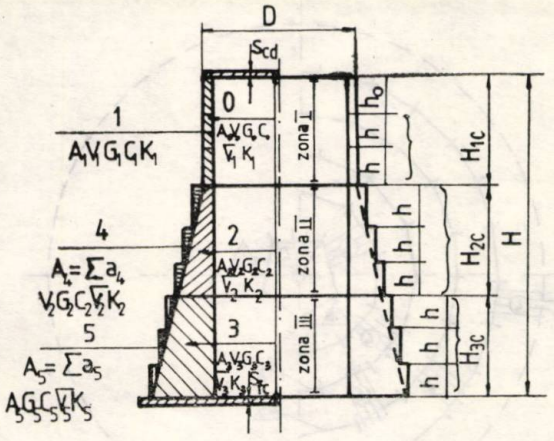


Fig. 1. Dimensiuni, notații, parametri aferente zonelor: 0; 1: 2; 3; 4; 5.

porțiunea de grosime constantă (s_1), care se întinde pe lungimea H_1, are valorile: $s_1 = 4, 5, 6, 7, 8$ mm, care se determină pe criterii de rezistență și variație în trepte. Pe zonele de grosime variabilă, variația este monotonă, cu un salt de la virolă la virolă egal cu s_0, determinat, de asemenea, pe criterii de rezistență.

Elementele constructiv-dimensionale definite sînt reprezentate în figura 1.

I. Dezvoltarea bazei de ca'cul

1. *Stabilirea legilor de dependență dintre dimensiunile de bază (H; D) și volum (V)*

Din dependența dintre diametrul D, înălțimea H și volumul V al rezervorului:

$$\frac{\Pi D^2}{4} \cdot H = V \quad \text{(a)}; \quad \frac{\Pi D^2}{4} = \frac{V}{H} \quad \text{(b)}; \quad H = \frac{4V}{\Pi D^2} \quad \text{(c)} \tag{1}$$

se obține:

$$D = 2\sqrt{\frac{V}{H}} \quad \text{(d)}; \quad D = \frac{2V}{\sqrt{\Pi}\sqrt{H}} = \frac{1{\cdot}13\sqrt{V}}{\sqrt{H}} \quad \text{(e)}$$

2. *Determinarea grosimilor de calcul*

Pentru calculul volumelor, greutăților și costurilor aferente zonei *0* trebuie determinate în prealabil valorile unor grosimi semnificative pentru capac și fund, care depind de elementele și tipul constructiv al acestora. Determinarea acestor grosimi se indică în continuare:

— Grosimea de calcul a fundului (s_{fc}) se determină cu relația:

$$s_{fc} = \frac{A_{ip}}{A_f} \cdot s_{ip} = \frac{A_{pe}}{A_f} \cdot s_{pc} \quad \text{(a)} \tag{2}$$

$$s_{fc} = \zeta \cdot s_{ip} + (1 - \xi)\, s_{pc} \quad \text{(b)}$$

unde: A_f este aria totală a fundului; A_{ip} — aria inelului periferic; A_{pc} — aria panoului central; s_{ip} — grosimea inelului periferic; s_{pc} — grosimea panoului central; $\xi = \frac{A_{pc}}{A_f}$ — procentul zecimal al suprafeței inelului periferic, raportat la suprafața fundului; $(1 - \xi)\frac{A_{pe}}{A_f}$ suprafața panoului central raportată la suprafața fundului.

— Grosimile echivalente ale construcției metalice (s_{ocm}) și de calcul al capacului (s_{ce}) se determină conform dezvoltărilor:

— pentru rezervoare cu capac fix, cu relația directă:

$$s_{ocm} = \frac{G_{cm}}{2\,\Pi\, D^2} \tag{3a}$$

unde: D este diametrul rezervorului; G_{cm} — greutatea construcției metalice.

Pe bază de analiză statistică, pentru rezervoare cu capac fix fabricate în R.S.R. s-a stabilit valoarea $s_{ocm} = 6{,}74$ mm.

Grosimea tablei se stabilește luîndu-se în considerație condiția de a se asigura protecția împotriva descărcărilor electrostatice în raport cu care se adoptă constructiv valoarea $s_t = 4$ mm.

— Grosimea de calcul a capacului (s_{cc}) se determină cu relația:

$$s_{cc} = s_{ecm} + f_{st} \tag{3b}$$

— *Pentru capacul rezervoarelor cu capac plutitor* construcția, precum și calculul grosimilor echivalente zonelor specifice (s_{ej}) și al grosimii de calcul a capacului (s_{cc}) sînt mult mai complexe.

Pentru tipul de capac cel mai obișnuit (cu pontoane), se definesc ca semnificative următoarele mărimi:

D — diametrul rezervorului;
D_{cp} — diametrul capacului plutitor;
D_{ep} — diametrul exterior pontoane;
D_{ip} — diametrul interior pontoane;
D_M — diametrul membranei centrale;
A — aria secțiunii rezervorului;
A_M — aria membranei centrale;
A_p — aria pontoanelor;
A_{SE} — aria sistemului de etanșare;
A_{CP} — aria capacului plutitor.

Între mărimile dimensionale și mărimile de calcul, pe considerente geometrice, se pot scrie următoarele relații:

$$D_{ep} = D_{cp} \quad \text{(a)}$$

$$D_{ip} = D_M = D_{ep} - 2b_p \quad \text{(b)}$$

$$A = \frac{\Pi D^2}{4} \quad \text{(c)}$$

$$A_{cp} = \frac{\Pi}{4} \cdot D_{cp}^2 = \frac{\Pi}{4} \cdot D_{ep}^2 \quad \text{(d)} \tag{4}$$

$$A_p = \frac{\Pi}{4}\left(D_{ep}^2 - D_{ip}^2\right) = A_{cp} \cdot C_p \quad \text{(e)}$$

$$A_M = \frac{\Pi}{4} \cdot D_{ip} = \frac{\Pi}{4} \cdot D_M^2 = A_{cp}(1 - C_p) \quad \text{(f)}$$

unde C_p este coeficientul de portanță determinat cu relația:

$$C_p = \frac{A_p}{A_{cp}} \quad \text{(g)} \qquad A_{SE} = \frac{\Pi}{4}\left(D^2 - D_{CP}^2\right) \quad \text{(h)} \qquad (4)$$

— Grosimea de calcul a capacului (S_{cc}), aferentă membranei centrale, pontoanelor, sistemului de etanșare, construcțiilor metalice, considerată ca o grosime echivalentă ponderată, se determină cu relația:

$$S_{ec} = \sum_{i=1}^{i=4} S_{ej} = S_{em} + S_{ep} + S_{ese} + S_{ecm} \qquad (5\ a)$$

în care: S_{em}, S_{ep}, S_{ese}, S_{ecm} reprezintă grosimile echivalente ponderate ale membranei centrale, pontoanelor, sistemului de etanșare, construcțiilor metalice de susținere-ghidare determinate cu relația generalizată:

$$S_{ej} = \frac{G_j}{8A_j} \cdot \frac{K_j}{K_1} \cdot 10^{-1}, \qquad (5\ b)$$

în care G_j și A_j reprezintă greutatea, respectiv suprafața componentei de ordin j (membrană, centrală, pontoane, sistem de etanșare, construcții metalice de susținere); K_1 — costul unitar pentru material de calitatea I; K_j costul unitar al componentei de ordinul j dat de relația:

$$K_j = \frac{C_j}{G_j}; \qquad (5\ c)$$

C_j fiind costul total al componentei de ordinul j determinat statistic conform dezvoltărilor din sursa [1].

Pentru rezervoare realizate în R.S.R., considerînd drept referință un rezervor cu $V = 100\,000$ m³, mărimile de calcul ce intervin au următoarele valori [1]:

— costuri: $C_m = 611\,124$; $C_p = 759\,828$; $C_{se} = 351\,045$; $C_{cm} = 555\,710$ lei;

— greutăți: $G_m = 877\,000$; $G_p = 162\,000$; $G_{se} = 11\,600$; $G_{cm} = 130\,999$ daN;

— costuri unitare: $K_m = 3{,}45$; $K_p = 4{,}69$; $K_{se} = 30{,}26$; $K_{cm} = 4{,}25$ lei/daN;

— costuri pentru material de calitatea I: $K_1 = 3{,}45$ lei/daN.

Pentru rezervoare cu capac fix susținut pe centuri și stîlpi cu repartiție în cîmp grosimea echivalentă a construcției metalice se determină mult mai ușor, folosind calcule directe. Calculul este exemplificat considerînd notațiile din figura 2, conform dezvoltărilor:

— Greutatea căpriorilor se determină cu relația:

$$G_j = \sum_{i=1}^{i=4} 4n_{ct,\,i} \cdot l_{ci,\,i} \cdot q_{ct,\,i} + 4n_{ct,\,n} \cdot l_{ce,\,n} \cdot q_{ce,\,n} \qquad (6)$$

unde: i este numărul centurii curante; n_{cti} este numărul laturilor centurii de ordinul „i”; n_{ct_i} este numărul laturilor centurii de ordinul „n”; $l_{ci,\,i}$ — lungimea medie a căpriorilor de intrare pe centura de ordinul „i”; $q_{ci,\,i}$ — greutatea pe unitatea de lungime a căpriorilor de intrare pe centura de ordinul „i”; $l_{ce,\,n}$ — lungimea medie a căpriorilor la ieșirea pe centura de ordinul „n”; $q_{ce,\,n}$ — greutatea pe

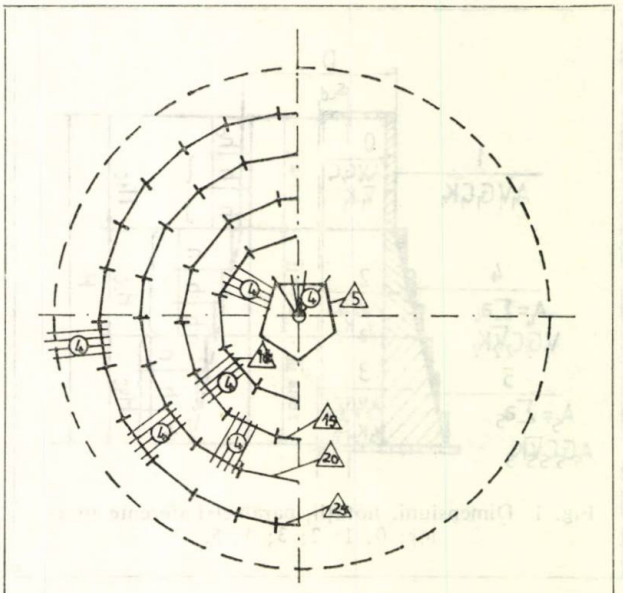


Fig. 2 Parametri, notații pentru calculul parametrului "G_{cm}" și "S_{cm}" pentru rezervoare cu construcție metalică din centuri din căpriori, centuri și stîlpi.

unitatea de lungime a căpriorilor la ieșirea pe centura de ordinul „n”.

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1], $G_c = 21\,282{,}58$ daN.

Greutatea centurilor poligonale se determină cu relația:

$$G_{CT} = 2 \sum_{k=1}^{k=n} n_{cp,\,k} \cdot n_{ct,\,k} \cdot l_{c,\,k} \cdot q_{c,\,k} \qquad (7)$$

unde: $n_{cp,\,k}$ este numărul de centuri poligonale; $n_{ct,\,k}$ — numărul laturilor centurii de ordinul „k”; $l_{c,\,k}$ — lungimea laturii centurii de ordinul „k”; $q_{c,\,k}$ — greutatea pe unitatea de lungime a centurii de ordinul „k”.

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1], $G_{ct} = 18\,366{,}8$ daN.

Greutatea stîlpilor de susținere a centurilor se determină cu relația

$$G_{st} = 1{,}1 \cdot q_{st} \cdot \sum_{k=1}^{k=n} n_{ct,\,k} - h_{st,\,k}, \qquad (8)$$

unde: $n_{ct,\,k}$ — este numărul de laturi al centurii de ordinul „k”; $h_{st,\,k}$ — înălțimea stîlpilor centurii de ordinul „k”; $q_{st,\,k}$ — greutatea pe unitatea de lungime a stîlpilor centurii de ordinul „k”; 1,1 — coeficient de corecție (de amplificare) a greutății, ținînd seamă de materialul folosit pentru construcția plăcilor sistemului de fixare.

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1] $G_{ct} = 88\,668{,}7$ daN.

Greutatea stîlpului central se determină prin calcule directe.

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1], $G_{sc} = 1433{,}376$ daN.

Greutatea totală și grosimea considerată a construcției metalice se determină cu relația:

$$G_{cm} = G_c + G_{cp} + G_{st} + G_{sc} \qquad (9)$$

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1]:

$$G_{cm} = 129\,751{,}16 \text{ daN} \quad (9\text{ a})$$

Grosimea echivalentă a construcției metalice (s_{ccm}) se determină cu relația:

$$s_{ccm} = \frac{G_{cm}}{2\,\Pi\,D^2} \quad (9\text{ b})$$

unde D este diametrul.

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1] $s_{ccm} = 5{,}55$ mm

Grosimea de calcul a capacului (s_{cc}) se determină cu relația directă:

$$s_{cc} = s_{ccm} + s_t \quad (10\text{ a})$$

Pentru un rezervor cu $V = 30\,000$ m³, conform [1], $s_{cc} = 955$ mm

Grosimea cumulată (λ) pentru toate cele trei tipuri de capace (fix, plutitor, susținut pe centuri de stîlpi), se determină cu relația:

$$\lambda = s_{fc} + s_{cc} = s_{fc} + s_{ecm} + s_t \quad (11)$$

3. *Determinarea înălțimilor cu grosime variabilă în trepte și calitatea 2-a (H2), respectiv cu grosime variabilă în trepte și calitatea 3-a (H3)*

În această etapă se determină înălțimile ($H2$) și ($H3$) în funcție de înălțimea rezervorului (H), respectiv de înălțimea cu grosime constantă ($H1$) și de valorile parametrilor de calcul $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$, conform dezvoltărilor.

Cu referire la notațiile din figura 3, se pot scrie, pe baza asemănării triunghiurilor ABC și ADE, relațiile de proporționalitate:

$$\frac{s_2 - s_1}{H_2} = \frac{s - s_1}{H_2 + H_3} = \frac{s - s_1}{H - H_1} \quad \text{(a)} \quad (12)$$

și operînd primul și ultimul raport:

$$s_2 H - s_2 H_1 - s_1 H + s_1 H_1 = s H_2 - s_1 H_2 \quad \text{(b)}$$

În teoria de membrană, grosimile s_1, s_2, s se determină conform relațiilor:

$$s_1 = \frac{P_1 \cdot D_{m1}}{2\sigma_1} = \frac{P_1 \cdot D}{2\sigma_1} = \frac{H_1 \cdot D}{2\sigma_1} = \frac{H_1 D}{2\frac{\sigma_1}{\gamma}} \quad \frac{H_1 \cdot D}{2 \cdot \alpha_1} \quad \text{(c)}$$

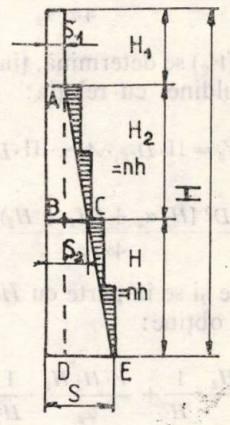


Fig. 3. Parametri, notații pentru determinarea funcției $f(s_1, s_2\ s\ H_1, H_2, H_3, H) = 0$

$$s_2 = \frac{(H_1 + H_2)\,D}{2\,\alpha_2} \quad \text{(d)}$$

$$s = \frac{(H_1 + H_2 + H_3)\,D}{2\,\alpha_3} = \frac{H \cdot D}{2\ \alpha_3} \quad \text{(e)}$$

Înlocuind relațiile (12, c, d, e) în relația (12, b) se obține:

$$H_2 = \frac{H\left[-H_1\alpha_1\alpha_3 + H_1\alpha_2\alpha_3 + H_1^2\alpha_1\alpha_3 - H_1^2\alpha_2\alpha_3\right]}{H[\alpha_1\alpha_3 - \alpha_1\alpha_2] + H_1\alpha_2\alpha_3 - H_1\alpha_1\alpha_3} \quad \text{(f)}$$

Cu referire la notațiile din figura 3, din relații geometrice evidente rezultă egalitatea:

$$H_3 = H - H_1 - H_2 \quad \text{(g)}$$

înlocuind relația (12, f) în relația (12, g) se obține:

$$H_3 = H - H_1 - \frac{\left(-HH_1\alpha_1 + HH_1\alpha_2 - H_1^2\alpha_2 + H_1^2\alpha_1\right)_3}{H\alpha_1\alpha_3 - H_1\alpha_1\alpha_3 - H\alpha_1\alpha_2 + H_1\alpha_2\alpha_3} \quad \text{(h)}$$

cu notațiile:

$$H_1\alpha_2\alpha_3 - H_1\alpha_1\alpha_3 = Ex_0 \quad \text{(a)}$$

$$H_1^2\alpha_1\alpha_3 - H_1^2\alpha_2\alpha_3 = Ex_1 \quad \text{(b)}$$

$$\alpha_1\alpha_3 - \alpha_1\alpha_2 = Ex_2 \quad \text{(c)} \quad (13)$$

se obține:

$$H_2 = \frac{Ex_0 \cdot H + Ex_1}{Ex_2 \cdot H + Ex_0} \quad \text{(d)}$$

și:

$$H_3 = H - H_1 - \frac{Ex_0\,H + Ex_1}{Ex_2\,H + Ex_0} \quad \text{(e)}$$

4. *Calculul ariilor (A_j), volumelor de metal (V_j), greutăților (G_j) și costurilor (C_j)*

Notate generalizat cu simbolul (j), aceste mărimi de calcul se atașează fundului și capacului, inclusiv construcția metalică (A_0, V_0, G_0, C_0), mantalei cu grosime constantă s_1, înălțime H_1 și cost K_1 (A_1, V_1, G_1, C_1), ariei active a mantalei ca grosime variabilă s_1/s_2, înălțime H_2 și cost K_2 (A_2, V_2, G_2, C_2), ariei active a mantalei cu grosime variabilă s_2/s, înălțime H_3 și cost K_3 (A_3, V_3, G_3, C_3), ariei de rotunjire a grosimii mantalei cu grosime variabilă s_1/s_2, înălțime H_2 și cost K_2 (A_4, V_4, G_4, C_4), ariei de rotunjire a grosimei mantalei cu grosime variabilă, s_2/s, înălțime H_3 și cost K_3 (A_5, V_5, G_5, C_5).

Parametrii de calcul enumerați se determină conform relațiilor:

a. *Aria (A_0), volumul (V_0), greutatea (G_0), costul (C_0)*

— aria (A_0) se determină cu relația:

$$A_0 = \frac{\Pi D^2}{4} \quad \text{(a)}$$

— volumul (V_0) se determină cu relația:

$$V_0 = A_0\,\lambda = \frac{\Pi D^2}{4}\,\alpha \quad \text{(b)}$$

și ținînd seamă de (1, *b*):

$$V_0 = \frac{V}{H} \cdot \lambda \qquad (c)$$

— greutatea (G_0) se determină cu relația:

$$G_0 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot V_0 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{V \cdot \lambda}{H}; \qquad (d)\ (14)$$

— costul (C_0) se determină cu relația:

$$C_0 = G_0 \cdot K_1 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot K_0 \cdot \frac{V\lambda}{H} \qquad (e)$$

Se notează gruparea de termeni:

$$K_1 \cdot V \cdot \lambda = Ex_3 \qquad (f)$$

Prin înlocuirea relației (12, *f*) în relația (14, e) rezultă:

$$C_0 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{Ex_3}{H} \qquad (g)$$

b. Aria (A_1), volumul (V_1), greutatea (G_1), costul (C_1)

— aria (A_1), cu referire la notațiile din figura 4, se determină cu relația:

$$A_1 = H_1 \cdot s_1 \qquad (a)$$

— volumul (V_1) se determină, ținînd cont de regula lui Pappus-Guldine, cu relația:

$$V_1 = \Pi \cdot D_{cg} \cdot A_1 \simeq \Pi \cdot D \cdot H_1 \cdot s_1 = \Pi \cdot DH_1 \cdot \frac{H_1 D}{2\alpha_1} = \frac{\Pi D^2 \cdot H}{4} \cdot \frac{2}{H} \cdot \frac{H_1^2}{\alpha_1} \qquad (15)\ (b)$$

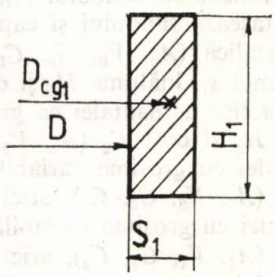


Fig. 4. Parametri, notații pentru calculul mărimilor A_1; V_1; G_1; C_1 aferente zonei 1.

și, operat în final:

$$V_1 = \frac{2\,VH_1^2}{\alpha_1} \cdot \frac{1}{H} \qquad (c)$$

— greutatea (G_1) se determină cu relația:

$$G_1 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{2\,V \cdot H_1^2}{\alpha_1} \cdot \frac{1}{H} \qquad (d)$$

— costul (C_1) se determină cu relația:

$$C_1 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot K_1 \cdot \frac{2\,VH_1^2}{\alpha_1} \cdot \frac{1}{H} \qquad (e)$$

Se notează gruparea de termeni:

$$\frac{2\,K_1 \cdot V \cdot H_1^2}{\alpha_1} = Ex_4 \qquad (f))$$

Ținînd cont de relația (15, f), relația (15, e) devine:

$$G_1 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{Ex_4}{H} \qquad (g)$$

c. *Aria (A_2), volumul (V_2), greutatea (G_2), costul (C_2)*

— aria (A_2), cu referire la notațiile din figura 5, se determină cu relația:

$$A_2 = \frac{s_1 + s_2}{2} \cdot H_2 = \frac{\frac{H_1 D}{2\alpha_1} + \frac{(H_1 + H_2) D}{2\alpha_2}}{2} \cdot H_2 \qquad (a)\ (16)$$

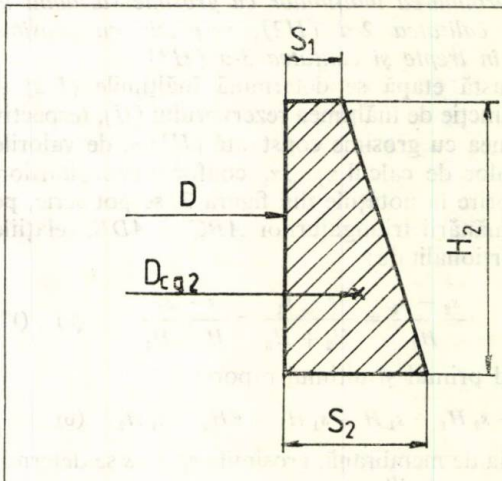


Fig. 5. Parametri, notații pentru calculul mărimilor A_2; V_2; G_2; C_2 aferente zonei 2.

sau:

$$A_2 = \frac{D[H_1 \alpha_2 + (H_1 + H_2)\alpha_1}{4\alpha_1 \alpha_2} H_2 \qquad (b)$$

— volumul (V_2) se determină, ținînd seama de regula lui Pappus-Guldine, cu relația:

$$V_2 = \Pi \cdot D_{cg_2} \cdot A_2 \simeq \Pi \cdot D \cdot A_2 =$$

$$= \frac{D^2\,[H_1 \alpha_2 + (H_1 + H_2)\alpha_1]}{4\alpha_1 \alpha_2} \cdot H_2 \qquad (c)$$

Se înmulțește și se împarte cu H, se grupează corespunzător și se obține:

$$V_2 = \frac{V H_1 H_2}{\alpha_1} \cdot \frac{1}{H} + \frac{V \cdot H_1 H_2}{\alpha_2} \cdot \frac{1}{H} + \frac{V \cdot H_2^2}{\alpha_2} \cdot \frac{1}{H} \qquad (d)$$

— greutatea (G_2) se determină cu relația:

$$G_2 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot V_2 =$$

$$= 8\cdot 10^{-3}\left[\frac{VH_1H_2}{\alpha_1}\cdot\frac{1}{H}+\frac{VH_1H_2}{\alpha_2}\cdot\frac{1}{H}+\frac{V\cdot H_2^2}{\alpha_2}\cdot\frac{1}{H}\right] \quad (e)$$

— costul (C_2) se determină cu relația:

$$C_2 = G_2\cdot K_2 = 8\cdot 10^{-3}\left[\frac{K_2\cdot VH_1H_2}{\alpha_1}\cdot\frac{1}{H}+H\,\frac{K_2\cdot V\cdot H_1\cdot H_2}{\alpha_2}\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\frac{1}{H}+\frac{K_2\cdot V\cdot H_2^2}{\alpha_2}\cdot\frac{1}{H}\right] \quad (f)$$

Se adoptă notațiile:

$$\frac{K_2\cdot VH_1}{\alpha_1}+\frac{K_2\cdot VH_1}{\alpha_2}=Ex_5 \quad (g)$$

$$\frac{K_2\cdot V}{\alpha_2}=Ex_6 \quad (h)$$

Ținînd cont de relațiile (16, g) și (16, h), relația (16, f) devine:

$$C_2 = 8\cdot 10^{-3}\left[Ex_5\cdot\frac{H_2}{H}+Ex_6\cdot\frac{H_2^2}{H}\right] \quad (i)$$

d. *Aria (A_3), volumul (V_3), greutatea (G_3), costul (C_3)*

— aria (A_3), conform notațiilor din figura 6, se determină cu relația:

$$A_3=\frac{s_2+s_3}{2s}H_3=\frac{(s_2+s_3)(H-H_1-H_2)}{s\,2} \quad (a) \quad (17)$$

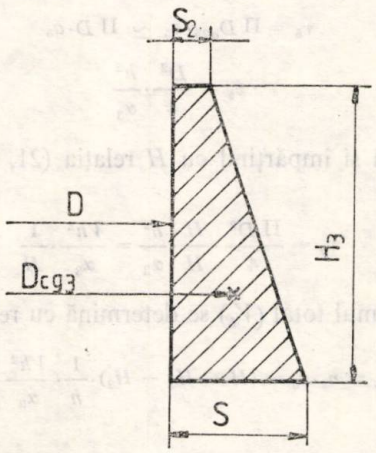


Fig. 6. Parametri, notații pentru calculul mărimilor A_3; V_3; G_3; C_3 aferente zonei 3.

și ținînd seamă de relațiile (12, d) și (12, e):

$$A_3=\frac{\frac{(H_1\quad H_2)D}{2\alpha_2}+\frac{HD}{2\alpha_3}}{2}(H-H_1-H_2) \quad (b)$$

și operat:

$$A_3=\frac{D(H_1\alpha_3+H_2\alpha_3+H\alpha_2)}{4\alpha_2\alpha_3}\quad H-H_1-H_2) \quad (c)$$

— volumul (V_3) se determină ținînd seama de regula Pappus-Guldine, cu relația:

$$V_3=\Pi\,D_{ch3}\,A_3=\Pi\,D\,A_3 \quad (d)$$

și ținînd seama de (17, c), înmulțind, împărțind cu H și punînd în evidență volumul, după operații, se obține:

$$V_3=\frac{VH_1}{\alpha_2}-\frac{VH_1^2}{H\alpha_2}-2\frac{V}{H}\cdot\frac{H_1H_2}{\alpha_2}+\frac{VH_2}{\alpha_2}-\frac{V}{H}\cdot$$

$$\cdot\frac{H_2^2}{\alpha_2}+\frac{VH}{\alpha_3}-\frac{VH_1}{\alpha_3}-\frac{VH_2}{\alpha_3} \quad (e)$$

— greutatea (G_3) se determină cu relația:

$$G_3 = 8\cdot 10^{-3}V_3 = 8\cdot 10^{-3}\left(\frac{VH_1}{\alpha_2}-\frac{VH_1}{\alpha_3}+\frac{VH_2}{\alpha_2}-\frac{V}{\alpha_3}H_2+\right.$$

$$\left.+\frac{V}{\alpha_3}\cdot H-\frac{VH_1^2}{\alpha_2}\cdot\frac{1}{H}-2\frac{VH_1}{\alpha_2}\cdot\frac{H_2}{H}-\frac{V}{\alpha_2}\cdot\frac{H_2^2}{H}\right) \quad (f)$$

— costul (C_3) se determină cu relația:

$$C_3 = G_3\cdot K_3 = 8\cdot 10^{-3}\left(\frac{K_3VH_1}{\alpha_2}-\frac{K_3VH_1}{\alpha_3}+\frac{K_3V}{\alpha_2}-\right.$$

$$-\frac{K_3V}{\alpha_3}H_2+\frac{K_3\cdot V}{\alpha_3}\cdot H-\frac{K_3VH_1^2}{2}\cdot\frac{1}{H}-\frac{2K_3VH_1}{\alpha_2}\cdot$$

$$\left.\cdot\frac{H_2}{H}-\frac{K_3V}{\alpha_2}\cdot\frac{H_2^2}{H}\right). \quad (g)$$

Se adoptă notațiile:

$$\frac{K_3\cdot V}{\alpha_2}=Ex_7 \quad (h)$$

$$\frac{K_3V}{\alpha_3}=Ex_8 \quad (i)$$

$$\frac{K_3\cdot VH_1}{\alpha_2}=Ex_9 \quad (j)$$

$$\frac{K_3\cdot VH_1}{3}=Ex_{10} \quad (k)$$

$$\frac{K_3VH_1^2}{\alpha_3}\,Ex_{11} \quad (l)$$

Introducînd relațiile (17, h, i, j, k, l) în relația (17, g) rezultă:

$$C_3 = 8\cdot 10^{-3}\left(Ex_9-Ex_{10}+Ex_7H_2-Ex_8\cdot H_2+Ex_8-\right.$$

$$\left.-H-Ex_{11}-\frac{1}{H}-2Ex_9\frac{H_2}{H}-Ex_7\cdot\frac{K_2^2}{H}\right) \quad (m)$$

e. *Aria (A_4), volumul (V_4), greutatea (G_4), costul (C_4)*

— Aria (A_4), cu referire la notațiile din figura 7, se determină conform dezvoltărilor:

Numărul de virole de pe tronsonul de calitatea a 2-a se determină, conform notațiilor din figura 7, cu relația:

$$n_2=\frac{H_2}{h} \quad (a) \quad (18)$$

— aria suprafeței elementare reactive de pe porțiunea de calitatea a 3-a, se determină cu relația:

$$a_4=\frac{s_0h}{2}=\frac{Dh}{2\alpha_2}\cdot\frac{h}{2}=\frac{Dh^2}{4\alpha_2} \quad (b)$$

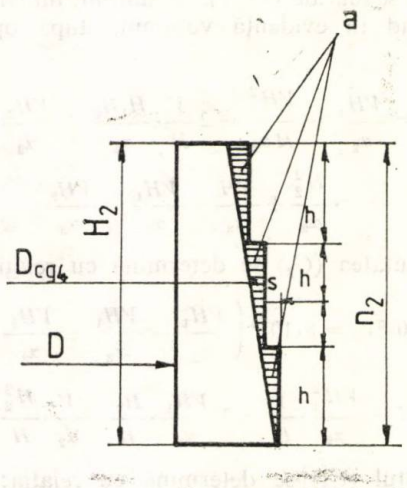


Fig. 7. Parametri, notații pentru calculul mărimilor A_4; V_4; G_4; C_4 aferente zonei 4.

— volumul elementar neactiv v_4 se determină cu relația:

$$v_4 = \Pi D \cdot a = \frac{\Pi D^2}{4} \cdot \frac{h^2}{\alpha_2} \qquad (c)$$

și, înmulțit și împărțit cu H și punînd în evidență volumul, rezultă:

$$v_4 = \frac{Vh^2}{\alpha_2} \cdot \frac{1}{H} \qquad (d)$$

— volumul total (v_H) se determină cu relația:

$$V_4 = v_4 \cdot n_2 = \frac{Vh^2}{\alpha_2} \cdot \frac{1}{H} \cdot \frac{H_2}{h} = \frac{V \cdot h}{\alpha_2} \cdot \frac{H_2}{H} \qquad (e)$$

— greutatea (G_4) se determină cu relația:

$$G_4 = 8 \cdot 10^{-3} V_4 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Vh}{\alpha_2} \cdot \frac{H_2}{H} \qquad (f)$$

— costul (C_4) se determină cu relația:

$$C_4 = G_4 \cdot K_2 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot K_2 \cdot \frac{V \cdot h}{\alpha_2} \cdot \frac{H_2}{H} \qquad (g)$$

Notînd gruparea de termeni:

$$\frac{K_2 \cdot V \cdot h}{\alpha_2} = Ex_{12} \qquad (h)$$

relația (18, g) capătă expresia:

$$C_4 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot Ex_{12} \cdot \frac{H_2}{H} \qquad (i)$$

f. *Aria (A_5), volumul (V_5), greutatea (G_5), costul (C_5)*

Numărul de virole de pe tronsonul de calitatea a 3-a se determină conform notațiilor din figura 8, cu relațiile:

$$n_3 = \frac{H_3}{h} \qquad (a)\ (19)$$

și ținînd seama de (14, h):

$$n_3 = (H - H_1 - H_2) \cdot \frac{1}{h} \qquad (b)$$

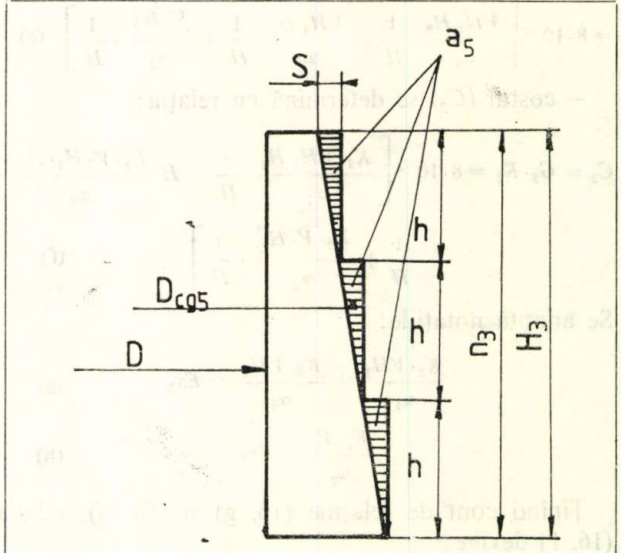


Fig. 8. Parametri, notații pentru calculul mărimilor A_5; V_5; G_5; C_5 aferente zonei 5.

— aria suprafeței elementare neactive (pe verolă) de pe porțiunea de calitatea a 3-a, (a_5), se determină conform dezvoltărilor:

$$a_5 = \frac{s_0 h}{\alpha_2} = \frac{D \cdot h}{2\alpha_3} \cdot \frac{h}{2} = \frac{D \cdot h^2}{4\alpha_3} \qquad (c)$$

— volumul elementar (V_5) se determină cu relația:

$$v_5 = \Pi D_{gg5} \cdot a_5 \simeq \Pi D \cdot a_5 \qquad (d)$$

$$v_5 = \frac{D^2}{4} \cdot \frac{h^2}{\alpha_3} \qquad (e)$$

Înmulțind și împărțind cu H relația (21, e), aceasta devine:

$$v_5 = \frac{\Pi D^2}{4} \cdot \frac{H}{H} \cdot \frac{h^2}{\alpha_3} = \frac{Vh^2}{\alpha_3} \cdot \frac{1}{H} \qquad (f)$$

— volumul total (V_5) se determină cu relația:

$$V_5 = n_3 \cdot v_5 = (H - H_1 - H_2) \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{Vh^2}{\alpha_3} \cdot \frac{1}{H} \qquad (g)$$

sau:

$$V_5 = \frac{Vh}{\alpha_3} - \frac{VH_1 \cdot h}{\alpha_3} \cdot \frac{1}{H} - \frac{Vh}{\alpha_3} \cdot \frac{H_2}{H} \qquad (h)$$

— greutatea (G_5) se determină cu relația:

$$G_5 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot V_5 \qquad (i)$$

și ținînd seamă de relația (19, h):

$$G_5 = 8 \cdot 10^{-3} \left[\frac{Vh}{\alpha_3} - \frac{V \cdot h \cdot H_1}{\alpha_3} \cdot \frac{1}{H} - \frac{Vh}{\alpha_3} \cdot \frac{H_2}{H} \right] \qquad (j)$$

— costul (C_5) se determină cu relația:

$$C_5 = G_5 \cdot K_3 = 8 \cdot 10^{-3} \left[\frac{Vh}{\alpha_3} \cdot K_3 - \frac{Vh\,H_1}{\alpha_3} \cdot K_3 \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{1}{H} - \frac{Vh}{\alpha_3} \cdot K_3 \cdot \frac{H_2}{H} \right] \qquad (k)$$

Adoptînd notaţiile:

$$\frac{Vh}{\alpha_3}\cdot K_3 = Ex_{13} \qquad (l)$$

$$\frac{Vh\cdot H_1}{\alpha_3}\cdot K_3 = Ex_{14} \qquad (m)$$

Relaţia (19, k), devine:

$$C_5 = 8\cdot 10^{-3}\left[Ex_{13} - Ex_{14}\cdot\frac{1}{H} - Ex_{13}\cdot\frac{H_2}{H}\right] \qquad (n)$$

5. *Calculul costului teoretic total al rezervorului*

Costul teoretic al rezervorului (C_{total}) se determină prin sumarea costurilor zonelor (0, 1, 2, 3, 4, 5) şi se determină cu relaţia:

$$C_{total} = C_0 + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 \qquad (a)\ (20)$$

Înlocuind costurile C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, conform relaţiilor (14, g), (15, g), (16, i), (17, m), (18, i) şi (19, n), costul total devine:

$$C_{total} = 8\cdot 10^{-3}\left[\frac{Ex_3}{H} + \frac{Ex_4}{H} + Ex_5\frac{H_2}{H} + Ex_6\frac{H_2^2}{H} + \right.$$

$$+ Ex_9 - Ex_{10} + Ex_7 H_2 - Ex_8 H_2 - Ex_8\cdot H - Ex_{11}\cdot$$

$$\cdot\frac{1}{H} - 2\,Ex_9\cdot\frac{H_2}{H} - Ex_7\cdot\frac{H_2}{H} + Ex_{12} - \frac{H_2}{H} +$$

$$\left. + Ex_{13} - Ex_{14}\cdot\frac{1}{H} - Ex_{13}\cdot\frac{H_2}{H}\right] \qquad (b)$$

Grupînd termenii şi adoptînd pentru grupările de termeni notaţiile:

$$Ex_9 + Ex_{13} - Ex_{10} = Ex_{15} \qquad (c)$$

$$Ex_7 - Ex_8 = Ex_{16} \qquad (d)$$

$$Ex_3 + Ex_4 - Ex_{11} - Ex_{14} = Ex_{17} \qquad (e)$$

$$Ex_5 - 2\,Ex_9 + Ex_{12} - Ex_{13} = Ex_{18} \qquad (f)$$

$$Ex_6 - Ex_7 = Ex_{19} \qquad (g)$$

şi ţinînd seamă de relaţia (13, d), relaţia (20, b) capătă în final expresia:

$$C = 8\cdot 10^{-3}\left[Ex_{15} + Ex_8\cdot H + Ex_{16}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{Ex_{17}}{H} + \frac{Ex_{18}}{H}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right) + Ex_{19}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right)\right]^2 \qquad (h)$$

6. *Calculul dimensiunilor optim-economice teoretice* ($H_{opt\,T}$ $D_{opt\,T}$)

Pentru determinarea dimensiunilor optim-economice teoretice ($H_{opt\,T}$) şi ($D_{opt\,T}$) se aplică criteriul de minim funcţiei definită de relaţia (20, i), conform relaţiilor date în continuare.

Dată fiind complexitatea calculelor, derivarea se face considerînd fiecare termen separat. Derivatele pe termen au expresiile:

$$\left(\frac{1}{H}\right)^1 = -\frac{1}{H^2} \qquad (21)$$

$$(H_2)^1 = \left(\frac{HEx_0 + Ex_1}{HEx_2 + Ex_0}\right)^1 =$$

$$= \frac{Ex_0 Ex_2 H + Ex_0^2 - HEx_0 Ex_2 - Ex_1 Ex_2}{(Ex_0 H + Ex_0)^2} =$$

$$= \frac{Ex_0^2 - Ex_1\cdot Ex_2}{(Ex_2 H + Ex_0)^2} \qquad (a)\ (22)$$

$$\left(H_2\cdot\frac{1}{H}\right)^1 = (H_2)^1\frac{1}{H} + H_2\cdot\left(\frac{1}{H}\right)^1 = \frac{Ex_0^2 - Ex_1\cdot Ex_2}{H(Ex_2 H + Ex_0)} -$$

$$- \frac{1}{H^2}\cdot\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2\cdot H + Ex_0} \qquad (b)$$

$$\left(\frac{H_2^2}{H}\right)^1 = \left(\frac{H_2}{H}\cdot H_2\right)^1 = \left(\frac{H_2}{H}\right)^1\cdot H_2 + \frac{H_2}{H}(H_2)^1 =$$

$$= \frac{Ex_0 - Ex_1 Ex_2}{(Ex_2 H + Ex_0)^2}\cdot\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0} - \frac{1}{H^2}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right)^2 +$$

$$+ \frac{Ex_0^2 - Ex_1 Ex_2}{(Ex_2 H + Ex_0)^2}\cdot\frac{Ex_0\cdot H + Ex_0}{Ex_2 H + Ex_0}\cdot\frac{1}{H} =$$

$$= 2\cdot\frac{\left(Ex_0^2 - Ex_1 - Ex_2\right)\left(Ex_0 - H + Ex_1\right)}{H\left(Ex_2 H + Ex^3\right)} -$$

$$- \frac{1}{H^2}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right)^2 \qquad (23)$$

Expresia sintetică a derivatei este:

$$C'_{total} = 8\cdot 10^{-3}\left[Ex_8 + Ex_{16}\frac{Ex_0^2 - Ex_1 Ex_2}{(Ex_2 + H + Ex_0)^2} - \frac{Ex_{17}}{H^2} + \right.$$

$$+ \frac{Ex_{18}}{H}\cdot\frac{Ex_0^2 - Ex_1 - Ex_2}{(Ex_2 H + Ex_0)^2} - \frac{Ex_{18}}{H^2}\cdot\frac{Ex_0\cdot H + Ex_2}{Ex_2 H + Ex_0} +$$

$$+ 2\cdot Ex_{19}\frac{\left(Ex_0^2 - Ex_1 Ex_2\right)(Ex_0 H + H + Ex_1)}{H(Ex_2 H + Ex_0)^3} -$$

$$\left. - \frac{Ex_{19}}{H^2}\left(\frac{Ex_0 H + Ex_1}{Ex_2 H + Ex_0}\right)^2\right] \qquad (24)$$

Ecuaţia care defineşte extremele se determină prin anularea lui C'_{total} adică $C' = 0$.

Pentru simplificarea calculelor este indicat a se determina în succesiune:

— numitorul comun are expresia:

$$H^2(EX_2 H + Ex_0)^3 \qquad (25)$$

Numărătorul ecuaţiei obţinut prin operarea numitorului comun are următoarea expresie finală:

$$Ex_2^5\cdot Ex_8\cdot H^5 + 3Ex_0 Ex_2^2 Ex_8\cdot H^4 + \left(3Ex_0^2 Ex_2 Ex_8 + \right.$$

$$Ex_0^2 Ex_2 Ex_{16} - Ex_1 Ex_2^2 Ex_{16} - Ex_2^3 Ex_{17} - Ex_0\cdot Ex_2^2 Ex_{18} -$$

$$\left. - Ex_0^2 Ex_2 Ex_{19}\right) H^3 + \left(Ex_0^3 Ex_8 + Ex_0^3 Ex_{16} - \right.$$

$$- Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{16} - Ex_1 Ex_2^2 Ex_{16} - 3Ex_0 Ex_2^2 Ex_{17} +$$

$$+ Ex_0^2 Ex_{18} - Ex_1 - Ex_2^2 Ex_{18} - 2\,Ex_0^2 Ex_2 Ex_{18} -$$

$$- Ex_1 Ex_2^2 Ex_{18} + 2\,Ex_0^3 Ex_{19} - 2\,Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{19} -$$

$$\left. - 2\,Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{19} - Ex_0^3 Ex_{19}\right) H^2 + Ex_0^3 Ex_{18} -$$

$$- 2\,Ex_1^2 Ex_2 Ex_{19} - Ex_1^2 Ex_2 Ex_{19} - 2\,Ex_0^2 Ex_1 Ex_{19})\cdot H -$$

$$- \left(Ex_0^3 Ex_{17} + Ex_0^2 Ex_1\cdot Ex_{18} + Ex_0 Ex_1^2 Ex_{19}\right) = 0 \qquad (26)$$

Se adoptă în continuare pentru grupările de termeni notaţiile:

$$Ex_2^3 Ex_8 = Ex_{20} \quad \text{(a) (27)}$$

$$3Ex_0 \cdot Ex_2^2 Ex_8 = Ex_{21} \quad \text{(b)}$$

$$3Ex_0^2 Ex_2 Ex_8 + Ex_0^2 Ex_2 Ex_{16} - Ex_1 Ex_2^2 Ex_{16} -$$

$$- Ex_2^3 Ex_{17} - Ex_0 Ex_2^2 Ex_{18} - Ex_0^2 Ex_2 Ex_{19} = Ex_{22} \quad \text{(c)}$$

$$Ex_0^3 Ex_2 + Ex_0^3 Ex_{16} - Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{16} - 3Ex_0 Ex_2^2 Ex_{17} +$$

$$+ Ex_0^2 Ex_2 Ex_{18} - Ex_1 Ex_2^2 Ex_{18} - 2Ex_6^2 Ex_2 Ex_{18} -$$

$$- Ex_1 Ex_2^2 Ex_{18} + 2 Ex_0^3 Ex_{19} - 2 Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{19} -$$

$$- 2 Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{19} - Ex_0^3 Ex_{19} = Ex_{23} \quad \text{(d)}$$

$$Ex_0^3 Ex_{18} - 3 Ex_0^2 Ex_2 Ex_{17} - Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{18} - Ex_0^3 Ex_{18} -$$

$$2Ex_0 Ex_1 Ex_2 Ex_{18} + 2 Ex_0^2 Ex_1 Ex_{15} 2Ex_1^2 Ex_2 Ex_{19} -$$

$$- Ex_1^2 Ex_2 Ex_{19} - 2 Ex_0^2 Ex_1 Ex_{19} = Ex_{24} \quad \text{(e)}$$

$$Ex_0^3 Ex_{17} + Ex_0^2 Ex_1 Ex_{18} + Ex_0 Ex_1^2 Ex_{19} = Ex_{25} \quad \text{(f)}$$

Înlocuind relaţiile (27, a, b, c, d, e, f) în relaţia (26), aceasta capătă expresia:

$$Ex_{20} H^5 + Ex_{21} H^4 + Ex_{22} H^3 + Ex_{23} H^2 + Ex_{24} \cdot H - Ex_{25} = 0 \quad (28)$$

Relaţia (28) reprezintă ecuaţia care rezolvată determină înălţimea optimă-teoretică (H_{opt})

7. *Precizări, lămuriri şi calcule suplimentare proprii metodei*

Calculul dimensiunilor optim-economice teoretice (H_{opt} şi D_{opt}) se efectuează ţinînd seamă de variantele constructive, ale capacului (fix, plutitor, susţinut pe căpriori, centuri, stîlpi cu repartiţie în cîmp), conform schemei:

Se determină s_{fc}, s_{cc}, se alege o înălţime H_1, se determină în continuare valorile expresiilor grupărilor de termeni Ex_0, Ex_1 ... Ex_{25}, se calculează H_{opt} şi D_{opt}.

În continuare, pentru a finaliza calculul de dimensionare mai trebuie efectuate următoarele calcule elementare:

— Se calculează înălţimea optimă reală (H_{opt}), care ţine seamă de gradul de umplere, folosind relaţia:

$$H_{op} = \frac{H_{opt}}{\eta_u} \quad (29)$$

unde η_u este gradul de umplere — egal cu raportul dintre volumul umplut nominal (V_n) şi geometric (V_G) al rezervorului, avînd valorile: $\eta = 0{,}90-0{,}96$.

În continuare se calculează cifric înălţimea teoretică (H_2) cu relaţia (13, d).

— Se determină numărul de verole pentru porţiunea de manta de calitatea 2-a (n_2) cu relaţia:

$$n_2 = \frac{H_2}{h} \quad (30)$$

— Se stabileşte numărul corectat de verole pentru tronsonul de calitatea a 2-a (n_{2c}) cu relaţiile:

pentru $n_2 > i \cdot h + 0{,}5$ h $\quad n_{20} = n_2 + 1$ (a) (31)

pentru $n_2 < i \cdot h + 0{,}5$ h $\quad n_{30} = n_2$ (b)

— Se calculează înălţimea corectată a tronsonului II (H_{2c}) cu relaţia:

$$H_{2c} = h_{2c} \cdot n \quad (32)$$

— Se calculează înălţimea tronsonului III de calitatea a 3-a (H_3) cu relaţia (13, e);

— Se calculează numărul de verole de pe tronsonul III de calitatea a 3-a (n_{3c}) cu relaţiile:

— pentru $n_3 > ih + 0{,}5\ h \quad n_{3c} = n_3 + 1$ (a) (34)

— pentru $n_3 < ih + 0{,}5\ h \quad n_{3c} = n_3$ (b)

— Se calculează înălţimea corectată a tronsonului (III H_{3c}) cu relaţia:

$$H_{3c} = n_{3c} \cdot h \quad (35)$$

— Se calculează înălţimea corectată a tronsonului I (H_{1c}) cu relaţia:

$$H_{1c} = H - H_{2c} - H_{3c} \quad (36)$$

— Se determină numărul de verole de pe tronsonul de grosime constantă (n_1) cu relaţia:

$$n_1 = \frac{H_{1c}}{h} \quad (37)$$

— Se stabileşte numărul corectat de verole aferente tronsonului I (n_{1c}) cu relaţiile:

— pentru $n_1 < ih + 0{,}5\ h \quad n_{1c} = n_1$ (a) (38)

— pentru $n_1 > ih + 0{,}5\ h \quad n_{1c} = n_1 + 1$ (b)

— Se determină lăţimea verolei speciale cu înălţimea normală cu relaţia:

$$h_{1ca} = H_{1c} - n_{1c} \cdot h \quad (39)$$

— Se trasează schema constructivă pentru manta şi se calculează grosimea verolelor.

— Se calculează greutăţile pentru: manta, fund, capac şi totală.

— Se calculează costurile pentru: manta, fund, capac şi totală.

II. Aplicaţie numerică

Metoda de calcul s-a aplicat în scopul de a permite efectuarea de comparaţii între cele două variante, la un rezervor proiectat de I.C.I.T.P.R. — Ploieşti, pentru care se cunosc:

Date de calcul

Volumul rezervorului: $V = 10\,000$ m³, tipul capacului — fix; densitatea de calcul a produsului $\gamma = 0{,}83 \cdot 10^{-3}$ daN/cm³; înălţimea unei verole $h = 100$ cm; grosimea tablei inelului periferic $s_{ip} = 0{,}9$ cm; grosimea tablei panoului central: $s_{pc} = 0{,}6$ cm; aria inelului periferic: $A_{ip} = 1{,}3 \times \times 10^6$ cm²; aria panoului central $A_{pc} = 7 \cdot 10^6$ cm²; aria fundului $A_f = 8{,}3 \cdot 10^6$ cm³; grosimea echivalentă a construcţiei metalice $s_{ecm} = 0{,}67$ cm; grosimea tablei capacului $s_t = 0{,}4$ cm; cifra de calitate a îmbinărilor

sudate $\varphi = 0{,}95$ (—); rezistența admisibilă a materialului de calitatea 1 (OL32 — STAS 500/77) $\sigma_1 = 849$ daN/cm^2; rezistența admisibilă a materialului de calitatea a 2-a: $K_2 = 4{,}70$ lei/daN, costul unitar pentru materialul de calitatea a 3-a. $K_3 = 4{,}90$ lei/daN și în plus (pentru studiul comparativ) diametrul $D_{opt} = D_{op} = 3\,240$ cm; înălțimea optimă reală $H_{op} = 1\,300$ cm; greutatea mantalei $G_m = 138\,150$ daN; greutatea fundului $G_f = 45\,900$ daN; greutatea capacului $G_c = 50\,950$ daN; greutatea totală $G_t = 235\,000$ daN.

Rezolvare

— grosimea fundului: $s_{fc} = 0{,}6\,\dfrac{7\cdot10^6}{8\cdot3\cdot10^6} + 0{,}9\cdot\dfrac{1{,}3\cdot10^6}{8\cdot3\cdot10^6} = 0{,}649$ cm

— grosimea cumulată: $\lambda = 0{,}67 + 8{,}4 + 0{,}648 = 1{,}7$ cm

— coeficientul α_1: $\alpha_1 = \dfrac{0{,}849\cdot10^3}{0{,}83\cdot10^{-3}} = 10^6$ cm

— coeficientul α_2: $\alpha_2 = \dfrac{1{,}533\cdot10^3}{0{,}83\cdot10^{-3}} = 1{,}8\cdot10^6$ cm

— coeficientul α_3: $\alpha_3 = \dfrac{3{,}530\cdot10^3}{0{,}83\cdot10^{-3}} = 4{,}16\cdot10^6$ cm

$$Ex_0 = 5{,}7(1{,}8\cdot10^4\cdot4{,}16\cdot10^4 - 10^4\cdot4{,}16\cdot10^4) = 1{,}89696\cdot10^9\ \text{m}^3;$$

$$Ex_1 = 5{,}7^2(10^4\cdot4{,}16\cdot10^4 - 1{,}8\cdot10^4\cdot4{,}16\cdot10^4) = -1{,}0812\cdot10^4\ \text{m}^4;$$

$$Ex_2 = 10^4\cdot4{,}16\cdot10^4 - 10^4\cdot1{,}8\cdot10^4 = 2{,}35\cdot10^8\ \text{m}^2$$

$$Ex_3 = 3{,}46.10\,000\cdot0{,}017 = 588{,}2;$$

$$Ex_4 = \frac{2,\,3,\,4,\,6.10\,000\cdot5{,}7^2}{10^4} = 224{,}83$$

$$Ex_5 = 4{,}70\cdot10.000\cdot5{,}7\,\frac{1}{10^4} + \frac{1}{1{,}8\cdot10^4} = 41{,}67;$$

$$Ex_6 = \frac{4{,}70\cdot10.000}{1{,}8\cdot10^4} = 2{,}61;$$

$$Ex_7 = \frac{4{,}90\cdot10\,000}{1{,}8\cdot10^4} = 2{,}72; \qquad Ex_8 = \frac{4{,}90\cdot10000}{4{,}16\cdot10^4} = 1{,}178;$$

$$Ex_9 = \frac{4{,}90\cdot10\,000\cdot5{,}7}{1{,}8\cdot10^4} = 15{,}51;$$

$$Ex_{10} = \frac{4{,}9\cdot10\,000\cdot5{,}7}{4{,}16\cdot10^4} = 6{,}71;$$

$$Ex_{11} = \frac{4{,}90\cdot10000\cdot5{,}7^2}{1{,}8\cdot10^4} = 99{,}445;$$

$$Ex_{12} = \frac{4{,}70\cdot10\,000\cdot1{,}8}{1{,}8\cdot10^4} = 4{,}70;$$

$$Ex_{13} = \frac{10\,000\cdot1{,}80\cdot4{,}90}{4{,}16\cdot10^4} = 2{,}12;$$

$$Ex_{14} = \frac{10\,000\cdot1{,}8\cdot5{,}7\cdot4{,}90}{4{,}16\times10^4} = 12{,}085;$$

$$Ex_{15} = 15{,}51 + 2{,}12 - 6{,}71 = 10{,}92;$$

$$Ex_{16} = 2{,}72 - 1{,}178 = 1{,}542;$$

$$Ex_{17} = 588{,}2 + 224{,}83 - 88{,}445 - 12{,}085 = 712{,}5;$$

$$Ex_{18} = 41{,}67 - 2{,}15{,}51 + 4{,}70 - 2{,}12 = 13{,}23$$

$$Ex_{19} = 2{,}61 - 2{,}72 = 0{,}11;$$

$$Ex_{20} = (2{,}36\cdot10^8)^3 - 1{,}178 = 1{,}54839\cdot10^{25}$$

$$Ex_{21} = 3\cdot1{,}8969\cdot10^9(2{,}36\cdot10^8)^2\cdot1{,}178 = 3{,}73378\cdot10^{26};$$

$$Ex_{22} = 3(1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot1{,}178 + (1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot1{,}542 + 1{,}0812\cdot10^{10}\,(2{,}36\cdot10^8)^2\cdot1{,}542 - (2{,}36\cdot10^9)^3\cdot712{,}5 - 1{,}89696\cdot10^9(2{,}36\cdot10^8)^2\cdot13{,}23 + (1{,}89696\cdot10^9)^2 - 2{,}36\cdot10^9\cdot0{,}11 = -5{,}4303\cdot10^{27};$$

$$Ex_{23} = (1{,}89696\cdot10^9)^3\cdot1{,}178 + (1{,}89696\cdot10^9)\cdot1{,}542 + 1{,}89696\cdot10^9\cdot1{,}0{,}812\cdot10^{10}\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot1{,}542 - 3\cdot1{,}89696\cdot10^9\,(2{,}36\cdot10^8)^2\cdot712{,}5 + (1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot13{,}23 + 1{,}0812\cdot10^{10}(2{,}36\cdot10^8)^2\cdot13{,}23 - 2(1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot13{,}23 + 1{,}0812\cdot10^{10}\,(2{,}36\cdot10^9)^2\cdot13{,}23 - 2(1{,}89696\cdot10^9)^3\cdot0{,}11 - 2\cdot1{,}89696\cdot10^9\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot2{,}36\cdot10^8 - 0{,}11\cdot2 + (1{,}89696 - 10^9)^3\cdot0{,}11 = 11{,}9798\cdot10^{29};$$

$$Ex_{24} = (1{,}89696\cdot10^9)\cdot13{,}23 - 3\cdot(1{,}89696\cdot10^9)\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot712{,}5 + 5\cdot1\cdot89696\cdot10^9\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot13{,}23 - (1{,}89696\cdot10^9)^3\cdot13{,}23 + 2(1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot0{,}11 + 3(1{,}812\cdot10^{10})^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot0{,}11 - 2(1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot1{,}0812\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot0{,}11 + 3(1{,}8012\cdot10^{10})^2\cdot2{,}36\cdot10^8\cdot0{,}11 - 2(1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot0{,}11 = -1{,}614\cdot10^{30};$$

$$Ex_{25} = (1{,}89696\cdot10^9)^3\cdot721{,}5 - (1{,}89696\cdot10^9)^2\cdot1{,}0812\cdot10^{10}\cdot13{,}23 - 1{,}89696\cdot10^9\cdot1{,}0812\cdot10^{10})^2\cdot0{,}11 = 4{,}32449\cdot10^{30};$$

Ecuația definind $H_{opt} = 1{,}54839\cdot10^{25}\cdot H^5 + 3{,}73378\cdot10^{26}\cdot H^4 - 5{,}4303\cdot10^{27}\cdot H^3 - 1{,}9798\cdot10^{29}\cdot H^2 - 1{,}614\cdot10^{30}\cdot H + 4{,}32449\cdot10^{30} = 0$

sau încă:

$$H^5 + 24{,}113951\cdot H^4 - 350{,}70622\ H^3 - 12786{,}184\cdot H^2 - 104237{,}3\ H + 279289{,}46 = 0$$

$$H_{opt} = H = 22{,}973238\ \text{m}$$

$$V = \frac{\Pi\cdot D_{opt}^2}{4}\cdot H_{opt}\quad D_{opt} = \sqrt{\frac{4V}{H_{opt}}} = 23{,}542032\ \text{m}$$

$H_1 = 5{,}7$ m ales

$$H_2 = \frac{1{,}89696\cdot10^9\cdot22{,}973238 - 1{,}0812\cdot10^{10}}{2{,}36\cdot10^8\cdot22{,}973238\cdot0{,}89696\cdot10^0} = 4{,}4772\ \text{m}$$

$H_3 = 22{,}973238 - 5{,}7 - 4{,}4772 = 12{,}796$ m

$$n_2 = \frac{4{,}4772}{1{,}8} = 2{,}487$$

$n_2 = 2\,h + 0{,}487\ h = 2\cdot1{,}8 + 0{,}487\cdot1{,}8 \quad n_{2c} = 2$

$H_{2c} = 2\cdot1{,}8 = 3{,}6$ m $= 3\,600$ mm

$$n_3 = \frac{12{,}796}{1{,}8} = 7{,}108$$

$n_3 = 7\cdot h + 0{,}108\cdot h = 7\cdot1{,}8 + 0{,}108\cdot1{,}8 \quad n_{3c} = 7$

$H_{3c} = 7\cdot1{,}8 = 12{,}6$ m $= 12\,600$ mm

$H_{1c} = 22{,}973238 - 3{,}6 - 12{,}6 = 6{,}773$ m

Tabelul 1

Nr. virolei	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
H_j	137,3	317,3	497,3	677,3	857,3	1037,3	1217,3	1397,3	1577,3	1557,3	1937,3	2117,3	2295,3
α_j	10^6		$1,8.10^6$		4,16	10^6	—	—	—	—	—	—	—
D	$1,239.10^{-3}$		06883.10^{-3}		$0,297.10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{D}{2\,\varphi\alpha_j}$													
s_{jc}, mm	3,7		5,93	5,42	4,01	4,55	5,09	5,62	6,16	6,69	7,23	8,3	8,83
s_j	4	6	5	4	5	5	6	6	6	7	8	8	9
G_j	4260,1	6390,1	5325,1	4260,1	5325,1	5325,1	6390,1	6390,1	7455,1	7455,1	8520,1	8520,1	9585,1
K_j, lei/kg	3,76		4,70			4,90	—	—	—	—	—	—	—
G_j	14 739,9	22 109,7	25 027,9	25879,5	26093	2609,3	31317,5	31311,5	36530	36530	41748,5	41748,5	46967

$$n_1 = \frac{6,773}{1,8} = 3,763$$

$$n_{1c} = 3$$

$$h_{1ca} = 6,773 - 3,1,8 = 1,373 \text{ m}$$

Schema constructivă este indicată în figura 9.

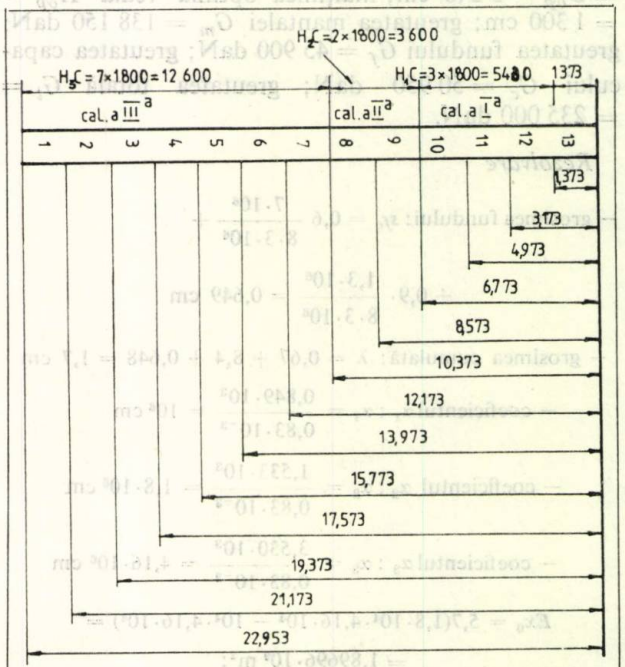


Fig. 9 Schema constructivă pentru manta.

Calculul grosimilor, greutăţilor pentru manta, fund, capac, şi totodată grosimea virolei curente cu relaţia particularizată:

$$s_j = \frac{P \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma_j} + C = \frac{H_j \cdot D \cdot \gamma}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma_j} + C = \frac{D \cdot \gamma}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma_j} H_j + C =$$

$$= \frac{D}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma_j} \cdot H_j + 0,2$$

Valorile cifrice se indică în tabelul 1.

Greutăţile elementare pentru manta (G_m), fund (G_f), capac (C_c), greutatea totală (G_t) şi costul total (G_t), se determină prin calcule statistice, conform relaţiilor:

— greutate manta:

$$G_j = \Pi \cdot D \cdot h \cdot s_j \cdot \gamma_f = \Pi \cdot 23 \cdot 542 \cdot 1,8.8. \; s_j = 1065,015 \; s_j$$

$$G_m = \sum_{j=1}^{1=3} G_j = 85201,3 \text{ daN}.$$

— greutate fund, determinată prin similitudine cu rezervorul tipizat la I.C.I.T.P.R., cu relaţia:

$$G_j = G_{f\,IPIP} \cdot \frac{D^2}{D^2_{IPIP}} = 45\,900 \cdot \frac{23 \cdot 542^2}{32,42^2} = 24\,233,1 \text{ daN}$$

— greutate capac, determinată prin similitudine cu rezervorul tipizat la I.C.I.T.P.R., cu relaţia:

$$G_c = G_{c\,IPIP} \cdot \frac{D^2}{D^2_{IPIP}} = 50950 \cdot \frac{23,542^2}{32,4^2} = 26\,899,3 \text{ daN}$$

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea parametrului	Valori	
		varianta bisortiment	varianta trisortiment
1	Volum V, m³	10 000	10 000
2	Diametru D, m	29,1	23,54
3	Înălțime H, m	16,71	22,97
4	Grad de umplere	0,9	0,9
5	Greutate manta, G_m, daN	129 012,3	85 201,3
6	Greutate fund, G_f, daN	34 674	24 233,1
7	Greut. constr. metalică, G_{cm} daN	38 487	26 899,3
8	Greutate totală, G_t, daN	202 173	136 333,7
9	Cost manta, C_m, lei	590 034	401 085
10	Cost fund, C_f, lei	119 972	83 846,5
11	Cost total, C_t, lei	845 171	578 633
12	Cost capac, C_c, lei	133 165	93 701,5
13	Reducere absolută, daN	—	65 809,3
14	Redcere greutate, %	—	32,55
15	Reducere cost absolut, lei	—	264 538
16	Reducere cost, %	—	31,37

— greutatea totală determinată prin sumarea greutăților elementare:

$$G_t = G_m + G_f + G_c = 136 \cdot 333,7 \text{ daN}$$

Costul mantalei, determinat în funcție de greutatea și costurile sortiment pe tonă, este:

$$G_m = (G \div G_{10})\,K_3 + (G_{11}\,K_2 + G_{12} + G_{13})\,K_1 = 401.085 \text{ le}$$

Costul fundului, determinat cu relația:

$$G_f = G_f \cdot K_1 = 242\,331 \cdot 3,46 = 83\,846,5 \text{ lei.}$$

Costul capacului, determinat cu relația:

$$C_c = G_c \cdot K_1 = 26899,3 \cdot 3,46 = 93\,701,5 \text{ lei.}$$

Costul total, determinat prin sumarea costurilor parțiale, este:

$$C_t = C_m + C_f + C_c = 401,085 + 83846,5 + 93\,701,5 = 578\,633 \text{ lei.}$$

III. Concluzii

Pe marginea dezvoltărilor din articol, se pot formula, între altele, următoarele concluzii ce prezintă interes sub aspect tehnico-economic:

— Varianta constructivă trisortiment (folosind trei sortimente de material) este cea mai economică în comparație cu variantele bisortiment și monosortiment, față de varianta bisortiment, expusă în [1] Valorile mărimilor caracteristice sînt sistematizate în tabelul 2.

— Varianta trisortiment are pentru raportul $\frac{H}{D}$ valori tinzînd către 1, varianta bisortiment, valori acoperind domeniul 0,7—0,9, varianta monosortiment, valori în domeniul 0,6—0,8.

— Metoda de calcul propriu-zisă reprezintă o optimizare teoretică, valorile absolute fiind amendate și condiționate de elementele dimensionale ale lățimilor tablelor verolelor, în funcție de care se stabilesc elementele dimensionale optime reale (H_{op}, D_{op}).

Bibliografie

1. TEODORESCU, S. Rev. Chim. (București), **36**, nr. 5, 1985 p. 452.

Intrat în redacție: 29.V.1986

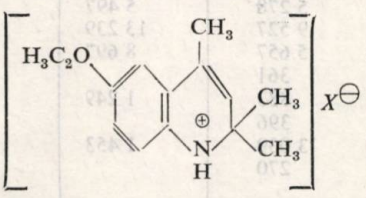
brevete

DERIVAȚI DE 6-ETOXI-1,2-DIHIDRO-2,2,4-TRIMETILCHINOLINA ȘI PROCEDEU DE PREPARARE

Brevet R.S.R. nr. 87182

Invenția se referă la derivați de 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolină, cu potențială activitate antiinflamatoare, și la procedeul de preparare a acestora.

Derivații de 6-etoxi-1,2-dihidr-o2,2,4-trimetilchinolină au structura chimică corespunzătoare formulei generale (I):



(1)

în care X reprezintă un anion de benzensulfonat, citrat, ftalat, naftilaminosulfonat, salicilat sau acetilsalicilat și sînt substanțe solide, cristaline, de culoare alb pînă la brun închis, cu puncte de topire cuprinse între 73 și 160°C. Procedeul de preparare a acestor derivați constă în aceea că 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolina sau clorhidratul acesteia se tratează cu un acid cu formula HX, în care X reprezintă un anion de benzensulfonat, citrat, ftalat, naftilaminosulfonat, salicilat sau acetilsalicilat sau o sare a acestuia, reacția avînd loc sub agitare, în mediu de solvent ales dintre o cetonă, un alcanol inferior, o hidrocarbură aromatică sau benzină de extracție, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și cea de reflux a amestecului de reacție. Produsul obținut se separă, și se purifică prin procedee în sine cunoscute.

Invenția prezintă avantajul obținerii unor produse cu activitate farmacodinamică marcată, antiinflamatoare și antiinflamatoare retard, cu toxicitate foarte redusă, ceea ce permite folosirea lor în terapeutică.

Dosar nr. 112383
Data înregistrării: 21.10.1983
Data publicării: 29.06.1985
Int. Cl.³: CO7D215/26
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico—Farmaceutice, București
Titular: Centrala Industrială de Medicamente și Cosmetice, București

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Îngrășăminte chimice ambalate în saci sau transportate în vrac — dilema pentru țările în curs de dezvoltare

Țările în curs de dezvoltare din Asia, Africa și America Latină sînt principalele țări importatoare de îngrășăminte chimice,

Necesitatea achiziționării îngrășămintelor chimice, în cantități din ce în ce mai mari, este limitată de disponibilul de valută, țările în curs de dezvoltare trebuind să achiziționeze îngrășăminte în vrac, transportul acestora fiind mai ieftin decît al celor ambalate (în saci, de pildă).

Vehicularea îngrășămintelor în vrac implică, însă, existența unor facilități (portuare, de transport în interiorul țării, depozite la beneficiar etc.) a căror realizare necesită fonduri de investiții, ceea ce impune reconsiderarea optimumului economic dintre îngrășămintele ambalate și cele transportate în vrac.

Cargourile de transport pentru îngrășămintele în vrac au capacități de încărcare de peste 15 000 t, spre deosebire de cele care le transportă ambalate. Pe de altă parte, în același spațiu de depozitare al navei, îngrășămintele în vrac asigură un coeficient de utilizare mai mare. Acestea se descarcă mai rapid, timpul de staționare a navei în port este mai redus ca și taxele respective. Manopera la descărcare este mai redusă decît în cazul vehiculării îngrășămintelor ambalate. Apreciind manopera în condițiile din porturile Americii de Nord, economia de manoperă ajunge la 50 dolari/t între încărcarea/descărcarea îngrășămintelor ambalate și transportate în vrac. Economia la cheltuielile de transport este semnificativă și în cazul tranzitului; în condițiile portului Antwerp, de exemplu, costurile pentru îngrășămintele în vrac tranzitate prin port sînt în jurul a 13,50—15 dolari/t. Numai costul ambalajelor pentru o tonă de îngrășăminte reprezintă aproximativ 6,50 dolari/t.

Principala condiție a promovării transportului în vrac o constituie infrastructura necesară portului pentru descăr-

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI ȘI CONSUMULUI MONDIAL LA UNELE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN PERIOADA 1982—1984, mii t substanță activă

	1982		1983		1984	
	Producție	Consum	Producție	Consum	Producție	Consum
A. ROCA FOSFATICĂ						
Total mondial	123 467	123 494	135 485	138 231	149 753	152 585
din care:						
— Europa de Vest	354	19 202	554	20 949	701	21 120
— Europa de Est	27 520	32 796	28 500	35 091	29 000	35 803
— America de Nord	37 414	31 113	48 573	37 592	49 197	44 877
— America Centrală	331	1 478	436	1 578	375	1 549
— America de Sud	2 779	3 181	3 229	3 448	3 890	4 924
— Africa	30 285	11 053	34 159	12 601	36 065	14 191
— Asia	23 212	21 651	24 329	23 966	29 882	27 930
— Oceania	1 568	3 020	1 705	3 007	1 376	2 692
B. ÎNGRĂȘĂMINTE CU FOSFOR						
Total mondial	31 275	30 631	33 748	32 864	35 227	34 078
din care:						
— Europa de Vest	5 232	5 620	5 245	5 713	5 402	5 638
— Europa de Est	9 474	9 108	9 904	9 807	10 159	10 008
— America de Nord	6 944	4 438	8 422	5 229	8 855	4 977
— America Centrală	268	646	281	570	249	533
— America de Sud	1 239	1 500	1 130	1 302	1 603	1 922
— Africa	1 547	1 118	1 711	1 138	1 599	1 128
— Asia	5 539	7 095	6 062	7 983	6 403	8 727
— Oceania	1 032	1 106	968	1 097	957	1 145
C. ÎNGRĂȘĂMINTE CU POTASIU						
Total mondial	24 430	22 725	27 842	25 408	28 886	25 857
din care:						
— Europa de Vest	4 920	5 175	5 338	5 278	5 497	5 279
— Europa de Est	11 513	8 272	12 725	9 527	13 239	9 475
— America de Nord	7 018	4 734	8 625	5 657	8 697	5 446
— America Centrală		374		361		398
— America de Sud	1 033			883	1 249	
— Africa		410		396		417
— Asia	974	2 477	1 134	3 039	1 453	3 312
— Oceania		253		270		128

Phosph, & Potass., nr. 141, ian/febr 1986, p. 39

G. M

carea-încărcarea-depozitarea produselor. Această infrastructură implică cheltuieli însemnate, deoarece echipamentul este scump (transport pneumatic, instalaţii de condiţionare a aerului pentru evitarea aglomerării îngrăşămintelor etc.). Depozitele pentru îngrăşămintele livrate în vrac au, în schimb, volumul mai mic raportat la depozitarea îngrăşămintelor ambalate. Lipsa instalaţiilor corespunzătoare vehiculării şi depozitării îngrăşămintelor în vrac poate mări ponderea produselor ce se pierd, pierdere mult mai mare decît în cazul îngrăşămintelor ambalate.

În cazul congestionării porturilor (fenomen des întîlnit în ţările în curs de dezvoltare), îngrăşămintele în vrac accentuează fenomenul; îngrăşămintele ambalate pot fi depozitate, însă, şi în afara spaţiului portuar.

Porturile care nu pot primi vase cu deplasament de peste 10 000 t, nu sînt indicate să primească îngrăşăminte în vrac. Pentru vehicularea produselor în vrac, investiţiile corespunzătoare devin rentabile la capacităţi de peste 25 000 t/an. După aprecierile ONUDI, ţările care importă sub 5 000 t îngrăşăminte anual trebuie să le achiziţioneze sub formă ambalată; dacă importul se situează între 5 000—25 000 t/an, ambalarea se poate face în ţara importatoare.

În cazurile în care nu există o infrastructură permanentă de ambalare a îngrăşămintelor în port, se poate achiziţiona un sistem mobil (dezvoltat în S.U.A., Anglia şi R. F. Germania) care, ambalează îngrăşăminte în vrac şi le expediază pe ţărm. Un asemenea sistem de ambalare poate fi amplasat pe chei, în port sau pe o barjă. În unele cazuri, amplasarea se poate face chiar pe vasul ce transportă îngrăşămintele în vrac. Ca performanţă, un asemenea modul, denumit comercial „Mopack" realizează ambalarea a 25 t/h, linia asigurînd 1 500—1 600 t/zi îngrăşăminte ambalate.

Conform recomandărilor specialiştilor F.A.O., îngrăşămintele chimice trebuie expediate în vrac în ţările în curs de dezvoltare, iar, dacă acestea trebuie ambalate, ambalarea să se facă în portul de destinaţie.

Opţiunea finală, proprie fiecărei ţări, depinde atît de potenţialul financiar, cît şi de volumul de îngrăşăminte ce urmează a fi importante în perioade lungi de timp.

Phosph. & Potass., nr. 141, ian/febr. 1986, p. 25.

G.M.

Consumul de uleiuri esenţiale în Japonia

Japonia este una din principalele ţări din lume importatoare de uleiuri esenţiale, consumînd anual între 5 000 şi 7 000 t: piaţa japoneză reprezintă 115,5 mrd. yeni, ocupînd locul 2, după S.U.A., în acest domeniu.

În ultimii 5 ani, comerţul cu parfumuri au crescut cu 15%, creştere care va continua să caracterizeze piaţa japoneză şi în următorii ani.

Domenii noi de utilizare a parfumurilor şi aromelor s-au dezvoltat în legătură cu *momelile pentru atragerea peştelui* (în industria pescuitului oceanic), ca repelanţi în distrugerea sau îndepărtarea insectelor şi extinderea folosirii parfumurilor în industrie, ca adaosuri în coloranţi şi vopsele, în uleiurile lubrifiante, în solvenţi, latexuri naturale şi sintetice, în compoziţia răşinilor sintetice şi a produselor prelucrate din cauciuc, în reţeta cernelurilor tipografice, sau acestea sînt adsorbite în fibrele naturale şi sintetice etc. În utilizările industriale, parfumurile estompează mirosurile originale ale produselor şi schimbă „imaginea" acestora, în scop comercial.

Consumul total de parfumuri a atins, în Japonia 101,4 mrd. yeni în anul 1980, 101,8 mrd. yeni în 1981, 115,5 mrd. yeni în 1982 şi 115,5 mrd. yeni în 1983. În anul 1983, volumul fizic al compoundurilor pentru parfumuri a atins 26 203 t din care, 20 428 t sub formă de parfum şi 5 757 t ca arome. Raportul valoric între parfumuri şi arome a fost de 1,3 : 1 în anul 1979, de 1,6 : 1 în 1981, 1,7 : 1 în 1982 şi 1,8 : 1 în anul 1983; raportul acesta continuă să se accentueze în favoarea parfumurilor, în anii următori.

Raportul între consumul de parfumuri naturale şi componenţii artificiali (produse chimice aromatice) s-a dublat între 1979 şi 1983, crescînd de la 1 : 1,1 la 1 : 2,1.

Importul Japoniei de uleiuri esenţiale, între anii 1976 şi 1983 s-a situat între 5 802 şi 7 023 t, cu un vîrf de 7 303 t, în 1979. Componenţii artificiali din import au înregistrat un volum de 1 089 t în 1976, de 2 000 t în 1982 şi 2 900 t în 1983.

Este adevărat că mulţi dintre componenţii artificiali folosiţi în industria parfumurilor şi a aromelor sintetice se produc şi în Japonia, dar se preferă, uneori, importul lor, fie din cauza calităţii superioare a produselor străine, fie din cauza preţului mai avantajos. Situaţia importului pe principalele sortimente de uleiuri esenţiale este redată în tabelul 1.

Evoluţia importurilor principalelor uleiuri esenţiale este prezentată în tabelul 2. După cum se observă, reducerea cantităţilor unor uleiuri importate previzibilă în viitor, se datorează substituirii lor cu esenţe artificiale (uleiurile de Lemongrass, Citronella, Rosewood). Ultima categorie, cea a nivelului flotant, este determinată cantitativ de preţul de achiziţie, preţ care, în general, a crescut în fiecare an.

Pe principalele uleiuri esenţiale şi domenii de utilizare, cererea în anii viitori se va caracteriza prin:

— *Uleiul de portocale* cererea a crescut continuu pentru componentul L-Limonenă folosit ca ingredient de bază sau aditiv în compoziţia altor produse chimice. Cererea viitoare va fi accentuată de extinderea utilizării lui la odorizarea încăperilor de locuit.

— *Uleiul de mentă* (Mentha Arvensis). Uleiul de mentă japonez este binecunoscut prin conţinutul său mare de L-Menthol, preţuit mult în industria farmaceutică, la aromatizarea pastelor de dinţi, a tutunului, a gumei de mestecat. În ultimii 10 ani, cererea de ulei de mentă a rămas constantă. Există preocupări în Japonia de sinteză a acestui ulei esenţial.

— *Uleiul de mentă* (Mentha Piperita) conţine mai puţin menthol decît în cazul Menthei Arvensis, dar aroma lui este mai rafinată. Este folosit ca aditiv în guma de mestecat la aromatizarea bomboanelor, a pastelor de dinţi de înaltă calitate. Creşterea consumului este evidentă pentru următorii ani; în consum vor fi integrate şi anumite cantităţi de ulei sintetic.

— *Uleiul de lămîie* se va înregistra o creştere a consumului, îndeosebi pentru băuturile carbo-gazoase, la prepararea îngheţatei, în compoziţia prăjiturilor. De asemenea, se prevede creşterea consumului în preparatele cosmetice, în soluţiile de spălare a tacîmurilor şi de spălare a mîinilor în timpul mesei, în reţeta deodoranţilor pentru încăperi.

— *Uleiul de cuişoare* se foloseşte în special în alimentaţie şi apoi în cosmetică. Din el se separă un component — Eugenol, larg utilizat ca ingredient în compoziţia unor parfumuri. Pentru viitor, se prevede ca cererea să rămînă susţinută pentru acest ulei esenţial.

— *Uleiul de cedru* este utilizat, îndeosebi, în industria săpunului, folosit ca deodorant al încăperilor de locuit şi ca aditiv în formularea substanţelor pesticide. Cererea va rămîne susţinută în viitor, deoarece, pînă în prezent, nu a putut fi sintetizat.

— *Uleiul de spearmint* este larg utilizat ca aromatizant pentru gumele de mestecat, pastele de dinţi etc. Nivelul importului va rămîne constant, deoarece preţul uleiului este în continuă creştere.

— *Uleiul de Cassia* este apreciat pentru fineţea aromei şi folosit în alimentaţie, în cofetării, la aromatizarea băuturilor nealcoolice, în medicină. Cererea va creşte în viitor.

— *Uleiul de Patchouli* este folosit în cosmetică, săpunuri, şampoane, preparate pentru baie. Consumul va creşte în viitor.

— *Uleiul de lavandă* este apreciat în cosmetică şi în aromatizarea săpunului. În perspectivă, acest ulei esenţial va fi mai puţin solicitat, din cauza intensităţii mari a aromei sale.

— *Uleiul de eucalipt* conţine aproximativ 70% cineol — solicitat în industria farmaceutică şi în parfumerie. În farmacie este folosit ca aditiv al medicamentelor ce se administrează oral, în compoziţia "eye-wash", a desinfectanţilor şi a unor insecticide. Uleiurile de eucalipt conţin piperitonă şi phellandrenă, folosite ca aditivi în industria coloranţilor, vopselelor, detergenţilor. Are întrebuinţări în alimentaţie — ca aromatizant — şi în cosmetică. Nu se prevede o creştere substanţială a consumului în viitor.

Tabelul 1

SITUAŢIA IMPORTULUI ULEIURILOR ESENŢIALE ÎN JAPONIA

Sortiment	Import:		Ţări exportatoare din:				
	1970	1983	Europa	Asia	America de Nord	America Latină	Africa
Ulei de portocale	1,583	4,466	Olanda, Italia, Elveţia Franţa Spania R.F.G. Anglia	Australia	S.U.A.	Mexic Brazilia	Coasta de Fildeş
Ulei de mentă *(Mentha Arvensis)*	150	450		China Singapore Taiwan Hong-Kong R. D. Coreană	S.U.A.	Brazilia	
Ulei de mentă *(Mentha Piperita)*	264	206	Franţa R.F.G.		S.U.A.		
Ulei de lămîie	124	202	Italia Elveţia Olanda Franţa Anglia Spania R.F.G.	Filipine	S.U.A.	Brazilia Argentina	
Ulei de cuişoare	100	145	Franţa Olanda Anglia	Indonezia Malaysia	S.U.A.		Madagascar
Ulei de cedru	41	109		China	S.U.A. Canada		
Ulei de mentă *(Spearmint oil)*	64	51		China	S.U.A.		
Ulei de Cassia	18	42	Anglia Italia Olanda R.F.G. Franţa	China Sri Lanka Indonezia	S.U.A.		
Ulei de Patchouli	38	41	Franţa Anglia	Indonezia China Singapore	S.U.A.		
Ulei de lavandă	65	40	Franţa Olanda Spania				
Ulei de eucalipt	74	39	Anglia Franţa Spania Portugalia	China Australia	S.U.A.		
Ulei de lemongrass	74	39	Franţa	China			Guatemala

Tabelul 2

EVOLUŢIA IMPORTULUI UNOR ULEIURI ESENŢIALE ÎN JAPONIA

Import în creştere:	Ulei de portocale, de lămîie, de Cassia
Import în descreştere:	Uleiuri de: Lemongrass, Citronella, levănţică, Rosewood, Ho, Cananga, frunze de Cinnamon, Trandafir
Import fluctuant:	Uleiuri de: Cedru, Eucalipt, Peppermint (Mentha Arvensis şi Mentha Piperita), cuişoare, Bergamonte, Spearmint, Patchouli, Ylang-ylang, Velver, Petit-grain, Fennel, Star-anise

— *Uleiul de Lemongrass* nu este folosit direct în parfumerie ci prin intermediul citralului extras din el; acesta are aromă de lămîie și este folosit, ca atare, în alimentație. Sub formă de aditiv, se găsește în compoziția săpunului și a apei de colonie. Cererea, în viitor, va scădea, deoarece citralul de bază poate fi produs sintetic din geraniol sau nerol.

Industria parfumurilor în Japonia se caracterizează prin existența întreprinderilor mici, diferite ca specific de fabricație și neomogene ca activități. Structura industriei este următoarea:

Nr. personal per întreprindere	Pondere în totalul personalului din ramură
peste 500	1
100—499	3
50—99	3
30—49	6,6
10—29	21,7
sub 10	64,6

Numărul firmelor înregistrate în anul 1984 a fost de 198. Se remarcă competența tehnică de înalt nivel în activitatea de cercetare și de dezvoltare a tuturor întreprinderilor din industria parfumeriei din Japonia. La întreprinderile mari, acest nivel al competenței este excepțional de ridicat, față de nivelul mondial. Aprecierea are la bază nivelul înalt al aparaturii de analiză, al tehnologiilor de sitezâ și rafinare a produselor finite, tehnologii și aparatură similare cu cele existente în industria petrochimică japoneză.

Producția de parfumuri sintetice a Japoniei depășește necesarul intern. Din cauza specificului său agricol (suprafața arabilă a Japoniei reprezintă 14,5% din totalul terenului agricol al țării), nu pot fi cultivate, pe scară largă, plante aromatice. De aceea, eforturile celor ce lucrează în domeniul industriei parfumeriei s-au îndreptat spre sinteza ingredienților aromatici.

Producția acestor ingredienți de substituție a crescut de la 9 183 t în anul 1979, la 10 573 t în 1983; din aceasta, exportul a reprezentat 790 t în 1979 și 500 t în anii 1981—1984.

Producția uleiurilor esențiale a rămas stabilă în ultimii 5 ani, situîndu-se în jurul a 20 t/an, scăzînd însă la 16 t în 1983. Exportul uleiurilor esențiale naturale a fost de 1 172 t în anul 1979, rămînînd oscilant, între 131—200 t/an, în perioada 1980—1983. Volumul exportului depășește producția internă, deoarece Japonia importă o cantitate mare de uleiuri esențiale naturale pe care, apoi, o reexportă.

Prețul de import, condiții CIF, a fost în anul 1983:

Ulei de portocale	285 yeni/kg
Ulei de lămîie	4760 yeni/kg
Ulei de eucalipt	1415 yeni/kg
Ulei de scorțișoară	1128 yeni/kg
Ulei de cedru	1718 yeni/kg
Ulei de mentă	7757 yeni/kg
Ulei de trandafir	259.812 yeni/kg
Ulei de iasomie	15.448 yeni/kg

Jetro nr. 48/febr. 1985: Essential Oils and Natural Products

G.M.

Combustibili sintetici

— *Benzină din gaze naturale.* Prima uzină din lumea capitalistă în care se obține benzină din gaze naturale a intrat în funcțiune, la mijlocul lunii octombrie 1985, în Noua Zeelandă, în orașul Montunui. Uzina folosește drept materie primă gazul natural, pe care-l transformă în metanol și, apoi, în benzină. Construcția uzinei a început în anul 1982 și a costat 1,2 mrd. dolari.

Conform proiectului, se vor obține anual 600 mii t benzină, ce va acoperi circa 30% din necesarul Noii Zeelande de acest tip de combustibil.

Licența de fabricație provine de la firma Mobil, care deține și 25% din totalul acțiunilor întreprinderii, restul de 75% aparțin guvernului Noii Zeelande.

Cercetările firmei sînt concentrate, în continuare, pe excluderea fazei intermediare de obținere a metanolului, urmărindu-se ca din gazele naturale să se obțină direct benzină. Pentru aceasta, sînt folosiți catalizatori de tip zeolit.

BIKI nr. 147, 5 880, 12 dec. 1985; nr. 151, 5 884, 21 dec. 1985

G.M.

Gazeficarea cărbunelui în Japonia. Nouă companii, ce activează în domeniul energetic, s-au asociat la un proiect de obținere a gazului combustibil prin gazeificarea cărbunilor și utilizarea acestui gaz drept combustibil la o turbină dintr-un C.E.T.

Proiectul a fost coordonat de Agenția de Resurse Naturale și Energetice a Japoniei. Cheltuielile pentru realizarea proiectului se vor desfășura pe 7 ani și vor reprezenta 60 mrd. yeni. Conform acestui proiect, companiile asociate vor elabora în comun lucrări de cercetare științifică, pentru a fundamenta decizia de implementare a instalațiilor de gazeificare și de obținere a electricității.

Instalația proiectată va avea capacitatea de 20 MW și va consuma zilnic 200 t cărbune; randamentul în electricitate va atinge 42—46%, cu 4—5% mai mult decît se realizează curent în C.E.T-urile ce funcționează pe bază de cărbune.

BIKI nr. 151, 5 884, 21 dec. 1985

G.M.

Gazeificarea cărbunelui în Elveția. Firma *Sumimoto* din Japonia a realizat împreună cu firma K.H.D. din R. F. Germania o instalație de gazeificare a cărbunelui. Instalația experimentală va prelucra zilnic 240 t cărbune și va obține gaze de sinteză dirijate, ca materie primă, pentru industria chimică. Instalația va costa 5 mrd. yeni.

BIKI nr. 105, 5838, 5 sept. 1985

G.M.

— *Gaz de sinteză din gazeificarea cărbunelui.* Societatea Krupp Koppers GmbH din R. F. Germania a pus la punct un procedeu denumit PRENFLO de obținere a gazului de sinteză $CO + H_2$ prelucrînd ca materie primă orice tip de cărbune, indiferent de dimensiune, proprietăți de aglomerare, și conținut în sulf.

Conform procedeului, praful de cărbune uscat este introdus în reactor, printr-un ciclon și buncăr de alimentare. Gazeificarea se efectuează la temperatura de 1 350—1 600°C și la presiuni mai mari de 30 bari, în prezența oxigenului și, eventual, a aburului.

Gazele calde de la reactor sînt inițial răcite într-un boiler care folosește căldură reziduală, obținîndu-se abur supraîncălzit. În continuare, se separă cenușa, iar zgura din reactor este eliminată din sistemul presurizat prin intermediul unor colectoare și buncăre.

În final, gazul brut conține peste 95% $CO + H_2$, cu un conținut de suspensii solide de numai 1 mg/cm³.

Procedeul PRENFLO prezintă toate avantajele procedeului Koppers-Totzek, la care se mai adaugă:

— gazul de sinteză obținut în final nu trebuie să mai fie comprimat ulterior;

— pot fi folosiți cărbuni cu reactivitate scăzută;

— productivitatea instalației de gazeificare este mai mare.

Nitrogen, nr. 156 iul/aug. 1985, p. 35.

G.M.

Gazeificarea cărbunilor în țările capitaliste. În R. F. Germania, sînt în curs lucrări de proiectare și de construcție a unor instalații de obținere a combustibililor sintetici din cărbune. Astfel, un consorțiu de firme conduse de companiile Ruhrkohle și Rhurchemie (filiale ale firmei Hoechst), realizează, la Oberhausen, prima întreprindere din Europa de Vest de gazeificare a cărbunelui pe scară industrială. Ea va prelucra circa 240 mii t cărbune/an și va obține 400 mil. m³ gaz sintetic. Întreprinderea va fi pusă în funcțiune în anul 1986. Gazul de sinteză obținut va fi dirijat către separarea hidro-

genului (80 mil. m³/an), iar restul, la obținerea oxialcoolilor și oxialdehidelor, utilizate, la rîndul lor, ca materii prime în industria chimică.

Compania carboniferă Reinische Brown Kohlewerk construiește, de asemenea, lîngă orașul Köln o instalație de gazeificare a cărbunelui, iar firma Klöckner Steel Products proiectează o instalație de gazeificare a cărbunelui pentru a alimenta cu gaz combustibil, electrocentrala din Berlinul de Vest.

După procedeul firmei Lurgi Gesselshaft și al firmei Krupp-Koppers, există în lume 20 instalații de gazeificare a cărbunelui. Procedeul firmei Ruhrkohle se bazează pe tehnologia americană „Texas-Developments" experimentată, începînd cu anul 1975, în R. F. Germania și reluată la instalația industrială din Oberhausen. Aceasta este cea de-a treia instalație în care se aplică procedeul firmei Texaco.

În anii '70, ca rezultat al crizei energetice, guvernul R. F. Germaniei a stimulat diverse preocupări industriale pentru obținerea combustibililor sintetici, pentru ca astfel să se reducă dependența de importul de țiței, să crească potențialul de concurență al firmelor vest-germane pe piața ingineriei și a utilajelor de prelucrare a cărbunelui și de obținere a combustibililor sintetici.

În ultimii ani, atît în R. F. Germania, cît și în alte țări, ca rezultat al scăderii presiunii asupra țițeiului (ca preț și disponibilitate) fondurile de stat destinate sprijinirii activității de cercetare—dezvoltare în domeniul gazeificării cărbunelui au fost reduse. Programele în domeniul obținerii combustibililor lichizi din cărbune nu au fost însă afectate.

În acest sens, în anul 1981, R. F. Germania, Japonia și S.U.A. au hotărît să studieze în comun un proiect pentru construirea în orașul Morgantown (Virginia de Vest, S.U.A.) o unitate pentru obținerea combustibililor lichizi din cărbune. Separat de acest proiect comun, în R. F. Germania, Ministerul Științei și Tehnologiei a hotărît ca, pînă în 1985, să construiască prima întreprindere pentru obținerea combustibililor sintetici lichizi.

Guvernul R. F. Germania continuă să subvenționeze activitatea de gazeificare a cărbunelui; pentru instalația din orașul Oberhausen, subvenția guvernamentală reprezintă 5 mil. dolari anual.

Japonia și Australia colaborează la obținerea combustibililor lichizi din cărbune. Ambele țări au hotărît să construiască, la 150 km de orașul Melbourne o instalație experimentală pentru obținerea de combustibili sintetici; proiectul este urmărit cu mult interes, deoarece Australia are un cărbune de calitate superioară (în zona Victoria), cu conținut redus de sulf și cenușă, dar cu conținut ridicat de umiditate (pînă la circa 60%).

După uscarea cărbunelui, acesta este transportat la instalația de prelucrare, cu o capacitate inițială de 50 t/zi; conținutul de apă, în această fază, ajunge la 15%.

În luna decembrie 1984, au început lucrările de construcție a instalației. Utilajele vor fi executate în Japonia și transportate din Japonia sub forma de module-bloc. Punerea în funcțiune este așteptată să aibă loc la mijlocul anului 1986. Lucrările și tehnologia vor fi realizate și oferite de firmele Brown Coal Liquification (Victoria) și firmele japoneze: Kobe Steel, Mitsubishi, Chemical Industries, Nissë Ivai, Idemitsu Kosan si Eisha-Oil.

Dacă rezultatele obținute la exploatarea instalației vor fi favorabile, se vor construi alte 6 instalații, fiecare din ele putînd prelucra 15 mii t cărbune/zi. Ca urmare, Australia va produce 13,7 mii t/zi hidrocarburi lichide.

BIKI 107, 58407, 10 sept. 1985 (după New York Times, 20 august 1984).

G.M.

Situația îngrășămintelor cu azot în Canada

Conjunctura energetică favorabilă a Canadei o situează în poziția de lider în exportul mondial de îngrășăminte cu azot. Au contribuit la aceasta factori derivați ai raporturilor: cerere/preț/disponibil de energie. S-au construit astfel șase instalații noi de amoniac la costul de 2,5 mrd. dolari, realizate în ultimii 5 ani.

SITUAȚIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT ÎN CANADA, mil. t SUBSTANȚĂ ACTIVĂ

	1970	1980	1985	1992
Canada, total	1,2	2,0	2,7	5,2
din care:				
— Canada de vest	0,6	1,4	1,8	3,6
— Canada de est	0,6	0,6	0,9	1,6

Exportul de îngrășăminte chimice cu azot în S.U.A. va atinge 600 000 t în 1985, la care se adaugă alte 220 000 t în alte țări. Valoric, exportul total cu îngrășăminte pe bază de azot a fost de 250 mil. dolari.

Investițiile ce se realizează în prezent în Canada în industria amoniacului devansează pe cele din alte ramuri industriale, estimîndu-se volumul lor la 3,8 mrd. dolari în anul 1990.

EXPORTUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT AL CANADEI ÎN S.U.A., mil. t SUBSTANȚĂ ACTIVĂ

Sortul	1975	1980	1984
Amoniac	0,05	0,06	0,30
Uree	0,04	0,10	0,13
Azotat de amoniu	0,05	0,04	0,05

Hydroc. Process., *65*, ian. nr. 1, 1986, p. 98.

G.M.

•cooperare-dezvoltare

În Nigeria, în acest an, vor intra în funcțiune o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 272 000 t/an N, care va utiliza tehnologia furnizată de societatea M.W. Kellogg, o instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 228 000 t/an N, care va fi furnizată de societatea Stamicarbon, și o instalație pentru producerea îngrășămintelor complexe, cu o capacitate de 330 000 t/an NPK.

Nitrogen nr. 160, mar.-apr. 1986, p. 14 L.B.

Societatea Bangladesch Chemical Industries Corp. (BCIC) va construi un complex de amoniac/uree bazat pe gazul natural. Complexul va încorpora o instalație pentru fabricarea amoniacului, cu o capacitate de 270 000 t/an N, o instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 258 000 t/an N, o instalație pentru granularea ureei, precum și unități pentru ambalare și depozitare.

Nitrogen nr. 160 mart.-apr. 1986 p. 14 L.B.

• tehnico-ştiinţifice

Îngrăşăminte fluide

Sursa cea mai importantă de fosfat pentru îngrăşăminte lichide o reprezintă soluţiile de polifosfaţi de amoniu, care se obţin prin reacţia acidului superfosforic cu amoniac. Polifosfaţii de amoniu pot avea un conţinut de elemente nutritive, dar formularea cea mai mult utilizată este de 10—34—0. S-au făcut cercetări pentru utilizarea acidului fosforic de cale umedă la fabricarea soluţiilor de polifosfat de amoniu, dar în S.U.A. se utilizează pe scară largă acidul superfosforic, fie într-un reactor agitat la un pH=6,0—6,5 şi 70°C, fie într-un reactor tubular la aproximativ 340—390°C. Utilizarea reactorului tubular are avantajul că permite creşterea concentraţiei de polifosfat şi că are o dimensiune mult mai mică decît reactorul agitat.

Dimensiunile compacte ale reactorului tubular au permis societăţii Cargill Inc. din S.U.A. să pună la punct unităţi portabile pentru producerea pe loc a soluţiilor de polifosfat de amoniu cu formulările 10—34—0 sau 11—37—0. Aceste unităţi pot utiliza acid superfosforic cu diferite concentraţii (65—79% P_2O_5). În esenţă, calitatea produsului finit depinde de calitatea acidului iniţial utilizat şi va conţine, de exemplu, aproximativ 25% din conţinutul de fosfat total în formă de polifosfat, va avea puţine solide suspendate (mai puţin de 0,5%) şi va conţine o cantitate minimă de compuşi de magneziu, deoarece aceştia ar interfera cu amonizarea. Fiecare din aceşti factori afectează viteza de reversie dintre formele de polifosfat şi ortofosfat. Această reversie are loc natural, cu timpul, şi este, de asemenea, direct proporţională cu temperatura de depozitare.

Cînd concentraţia polifosfatului scade, impurităţile nu mai sînt eficient sechestrate şi tind să iasă în soluţie. Pentru a asigura producerea soluţiei de polifosfat de amoniu la specificaţiile cerute, procesul este controlat prin măsurarea pH-ului şi a greutăţii specifice a amestecului. Soluţia de polifosfat de amoniu produsă este extensiv răcită pentru a se reduce posibilitatea de reversie. Avantajele acestui sistem sînt următoarele: nu necesită investiţii mari, cum sînt necesare pentru instalaţii chimice fixe, şi sînt înlăturate cheltuielile de întreţinere.

Phosphorus and Potassium nr. 142, mar.-apr. 1986, p 38

L.B.

Un nou procedeu de fabricare a amoniacului

Cercetătorii de la Universitatea din Lussex, Marea Britanie, au pus la punct un procedeu de fabricare a amoniacului la temperatura şi presiune ambiantă, care ar putea fi eventual utilizat ca o alternativă a procedeului Haber, care este costisitor şi necesită un consum mare de energie. Procesul utilizat este simular cu fixarea biologică a azotului atmosferic în natură.

Pentru a imita cît mai exact calea naturală de fixare a azotului, este necesar ca atît electronii, cît şi protonii să fie furnizaţi din exterior şi ca sistemul metal — azot molecular, în special legătura metal — ligand, să rămînă intactă. Astfel, după combinarea azotului molecular şi eliberarea amoniacului, compusul original poate fi reformat, obţinîndu-se un ciclu.

Pentru aceasta s-a propus un sistem electrochimic care poate eventual conduce la punerea la punct a unei celule la scară mică pentru producerea amoniacului. Lucrările recente au arătat că fiecare atom de fosfor este legat direct la metal (wolfram) şi ei sînt, de asemenea, legaţi împreună în perechi printr-un lanţ organic scurt. Cei doi liganzi sînt de fapt $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ şi sînt ataşaţi la Wolfram în poziţia *trans*. Un astfel de ansamblu metal—ligand este suficient de robust pentru a permite ca protonii să fie adăugaţi la azotul molecular, astfel încît ei reacţionează parţial, dar rămîn legaţi la hidrazidă (=N—NH_2). Ca sursă de protoni se utilizează acidul tosilic (abreviat TsOH), un derivat al acidului sulfuric. Furnizînd electronii sistemului de la o sursă externă, cum ar fi catodul unei celule electrochimice, se produce amoniac, cu regenerarea simultană a complexului original. Producerea amoniacului se realizează conform ecuaţiilor

$$[W^{IV}(NNH_2)\,TsO]^+ \rightarrow W^{II}(NNH_2) +$$

$$+ TsO^-,\ W^{II}(NNH_2) + N^+ \rightarrow W^{IV} \equiv$$

$$\equiv N)^+ + NH_3 \text{ unde } W \text{ este } trans -$$

$$- [W(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$$

Protonii care sînt necesari pentru producerea amoniacului sînt furnizaţi prin sacrificarea unei porţiuni din complexul de hidrazidă, care, atunci cînd este tratată cu o bază, a demonstrat că acţionează ca un acid. În prezenţa azotului molecular, la presiunea de o atmosferă, complexul original metal—azot molecular este regenerat. În laborator, reducerea complexului de hidrazidă prin electroliză a dat un sfert dintr-o moleculă de amoniac pentru fiecare moleculă de wolfram utilizată şi pentru fiecare 2 molecule de electroni consumaţi. Deoarece complexul original metal — azot molecular s-a format în timpul electrolizei, s-a propus un sistem ciclic, utilizînd o celulă electrochimică, în care s-a adăugat acid tosilic la soluţia de catolit a celulei, pentru a se regenera complexul de hidrazidă. Global, stoichiometria reducerii este cel mai bine reprezentată prin ecuaţia:

$$16e + 8TsOW^{IV}NNH_2^+ + 9N_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2NH_3 + 8W^0(N_2)_2 + 8TSO^- + 5H_2$$

Pentru ca sistemul să fie complet, este necesar să se utilizeze reacţia la anod, care să furnizeze protonii necesari (de exemplu oxidarea apei). Pentru utilizarea acestui procedeu la scară industrială trebuie să se facă întîi trecerea de la scara-pilot la cea industrială şi să se facă în prealabil studii economice.

Nitrogen nr. 160, mar.-apr. 1986, p 51

L.B.

Procedeu de îmbunătăţire a rocii fosfatice

Cercetătorii de a Warren Spring Laboratory din Marea Britanie au cercetat şi au pus la punct două procedee mai potrivite pentru îmbunătăţirea rocii fosfatice: acoperirea magnetică selectivă şi utilizarea unor colectoare pe bază de acid fosforic în timpul flotării selective. *Acoperirea magnetică selectivă* constă în adăugarea unor suspensii fine de particule feromagnetice la nămolul de material ce trebuie separat. După absorbţia particulelor feromagnetice pe suprafaţa unor componenţi minerali, amestecul este trecut într-un separator magnetic, pentru a separa produsele magnetice de cele nemagnetice, respectiv particulele acoperite de cele neacoperite. Procesul este controlat prin urmărirea proprietăţilor de suprafaţă ale particulelor, pentru a se asigura ca particulele feromagnetice să adere la suprafeţele componentelor selectate. Pentru influenţarea adeziunii particulelor feromagnetice (magnetită), de primă importanţă sînt hidrofobicitatea şi potenţialele Zeta ale particulelor.

Adeziunea magnetitei este, de asemenea, crescută prin utilizarea unui agent activ de suprafaţă, care asigură o rezistenţă mai mare a acoperirilor şi reduce cantitatea necesară de magnetită.

Colectorii pe bază de acid fosforic utilizaţi de Warren Spring Laboratory au fost acizi alchilimino-*bis*-metilenfosforici. În timpul cercetărilor s-au utilizat acizi iminofosforici substituiţi cu grupe alchilice cu o lungime a lanţului de C_3 la C_{12}. Ei au fost preparaţi ca săruri de sodiu care aveau o solubilitate mare în apă. S-au făcut încercări pentru a se determina cum reacţionează mineralele la diferite pH-uri şi pentru a se stabili lungimea lanţului alchilic necesar. S-a constatat că acestea variază considerabil în funcţie de mineralul ce urmează a fi îmbogăţit. De exemplu, pentru calcită, este necesar numai un lanţ de C_4 pentru a iniţia flotarea, în timp ce pentru apatită şi dolomită este necesar un lanţ de C_6. Aceste diferenţe, împreună cu comportarea diferită la pH, au putut să conducă

la o creştere a selectivităţii pentru diferite tipuri de minerale. Astfel, s-au făcut experienţe cu un minereu fosfatic care conţinea 14% fluorapatită, 70% dolomită, 5% ancheerita şi 3% amfibol. S-au utilizat 2 colectori pe bază de acid *n*-octilimino-*bis*-metilenfosforic şi acid 2-etilhexilimino-*bis*-metilenfosfonic. Rezultatele au demonstrat că se obţin rezultate mai bune cu colectorul *n*-octil, obţinîndu-se o recuperare de 92% şi o calitate mai clară finală cu 13,3% P.

Phosphorus & Potassium nr. 142. mar.-apr. 1986, P. 35.

L.B.

Valorificarea fosfogipsului

La obţinerea a 1 t acid fosforic (prin procedeul umed) rezultă şi 5 t fosfogips — ca subprodus de reacţie — ceea ce pune probleme deosebite de depozitare şi de poluare a mediului.

Deosebit de acută a devenit această situaţie în Florida — S.U.A. unde cantitatea anuală ce trebuie depozitată este de 33 mil. t. Se adaugă la această cantitate şi stocul existent de 400 mil. t fosfogips.

Aspectele ce le implică depozitarea fosfogipsului au format obiectivele seminarului organizat la Tampa, la 4—6 dec. 1985, de către Institutul de cercetări pentru fosfaţi — Florida, împreună cu Universităţile din Miami şi Florida de Sud şi alte trei filiale locale ale Societăţii Americane a Inginerilor Civili.

Principalul domeniu de utilizare a gipsului natural (unde şi-ar putea găsi utilitate fosfogipsul provenit din industrie), în cea mai mare parte a ţărilor lumii, este industria materialelor de construcţii. În ce priveşte Florida, chiar în acest caz al utilizării fosfogipsului în construcţii trebuie să se ţină seama de radioactivitatea fosfogipsului pe care o transferă materialului de construcţie.

În cadrul simpozionului au fost prezentate referate care preconizau utilizarea fosfogipsului atît ca amendament pentru solurile agricole, cît şi ca mijloc de stabilizare a cenuşilor, a nămolului calcaros sau pentru recuperarea sulfului conţinut în el. Acest ultim aspect continuă să preocupe cercetătorii, concomitent cu reducerea resurselor naturale de sulf; se remarcă comunicarea Universităţii din Miami despre separarea sulfului elementar prin reducerea fosfogipsului la sulfură de calciu (lucrare efectuată la U. S. Bureau of Mines).

A fost, de asemenea, prezentat modelul, la scară redusă, al instalaţiei de recuperare a sulfului prin procedeul cuptorului circular (circular grate). După ultimele aprecieri, acidul sulfuric obţinut din fosfogips, prin procedeul cuptorului circular revine la un preţ de 35 dolari/t (exclusiv costurile corespunzătoare amortizării instalaţiei).

Alte comunicări s-au referit la utilizarea fosfogipsului în compoziţia mortarelor şi betoanelor, inclusiv cu armătură. Fosfogipsul a fost testat şi singur, ca material de construcţie la drumuri şi şosele. Cercetările s-au concentrat asupra tehnicii mixturii, a interacţiunii cu apa din sol, influenţa calităţii apei asupra comportării fosfogipsului.

Se completează cunoaşterea fosfogipsului prin prezentarea unor aspecte de inginerie a acestui material ca proprietăţile mecanochimice necesare proiectării, executării şi întreţinerii batalurilor (depozitelor) de fosfogips.

În anul 1986, la 10—12 dec. la Miami va avea loc cel de-al doilea Simpozion Internaţional al Fosfogipsului, simpozion organizat de Institutul de Cercetări pentru Fosfaţi — Florida şi de Universitatea din Miami.

Phosphorus & Potassium nr. 141 ian/febr. 1986 p. 28.

G.M.

Tabelul 1

SPECIFICAŢIE PENTRU UN COMBUSTIBIL MARIN GREU TIP A.S. 25, A.T. 25, A 20

Parametrul de calitate	Destinaţia combustibilului	
	motorul auxiliar	motorul de propulsie sau motor staţionar
Viscozitate, cSt la 50°C	500	380
Densitate, g/ml	0,991	0,991
Reziduu Conradson, %	18	15
Conţinut de sulf, %	5	5
Conţinut de cenuşă, %	0,2	0,2
Conţinut de vanadiu, p.p.m.	400	200
Conţinut în aluminiu, p.p.m.	30	30
Apă, %	1	1

Turbine de gaze din material ceramic

Cu scopul de a obţine o eficienţă mai ridicată a turbinelor de gaze, în Japonia s-a iniţiat un program de cercetări, al unor companii particulare, finanţate de către stat. S-a preconizat realizarea pieselor solicitate termic din material ceramic. Lucrările de cercetare vor dura aprox. 8 ani, vor începe în 1986 şi la ele vor fi cooptate şi firme din industria automobilelor care fabrică deja produse ceramice diverse.

În tema de cercetare se prevede ca puterea turbinelor de gaze să aibă 100—300 kW şi ele să fie folosite la dotarea automobilelor de tip mediu şi uşor. Experimentarea turbinelor de gaze realizate din materiale ceramice va începe în anul 1992, după care, motoarele auto vor fi dotate, curent, cu acest tip de turbine. Pe baza experienţei acumulate se va trece la extinderea turbinelor de gaze realizate pe bază de materiale ceramice şi în alte domenii de activitate.

Tehnocrat, august 1985 şi BIKI 110 (5843) 17 sept. 1985

G.M.

Motoare marine care funcţionează cu combustibili grei

Prin modificarea motoarelor Diesel de tip marin pot fi utilizate drept combustibil, fracţiuni petroliere grele sau combustibili petrolieri mai puţin elaboraţi în procesul rafinării ţiţeiului. Evident că un asemenea combustibil prezintă avantajul principal al unui preţ mai redus, o mai bună valorificare a ţiţeiului şi un randament mai mare de obţinere a acestui tip de combustibil prin prelucrarea petrolului. În afara unor modificări ale motorului Diesel care funcţionează cu combustibil greu, se au în vedere şi unele măsuri de pregătire a combustibilului direct pe vas, precum: centrifugare, separare apă etc. Noul tip de combustibil îşi lărgeşte, din ce în ce mai mult aria de utilizare, avantajele economice fiind determinante în competiţia cu combustibilii clasici. Calitatea unui combustibil greu este redată în tabelul 1.

Revue technique Sulzer, nr. 1, 1985, p. 5.

G.M.

Valorificarea fosfogipsului la bioxid de sulf

Două firme din S.U.A., Davy McKee şi Florida Institute of Phosphate Research au pus la punct un procedeu de descompunere a fosfogipsului la SO_2, procedeu ce urmează a fi exploatat pe scară industrială. În final, se urmăreşte obţinerea acidului sulfuric, iar, ca subprodus, din reacţie rezultă un material inert chimic, ce poate fi folosit ca material la construcţia drumurilor.

Fosfogipsul, argila fosfatică reziduală şi cocsul de petrol sînt introduse într-un cuptor rotativ, în care se mai adaugă şi alte materiale. Sub influenţa temperaturii, se înlesnesc reacţii chimice de obţinere a SO_2 gaz.

Lucrările de dezvoltare a procedeului urmăresc reducerea costului acidului sulfuric produs, în final, pînă la nivelul celui obţinut din pirită. Dacă procedeul devine viabil la scară comercială, se va putea mări producţia de acid sulfuric, fără a se apela la sulf ca materie primă. În acelaşi timp, se rezolvă eficient şi problemele de poluare pe care le implică depozitarea fosfogipsului.

Phosphorus & Potassium, nr. 141, ian/febr. 1986, p.15.

G.M.

Recuperarea avansată a ţiţeiului cu ajutorul agenţilor tensioactivi

Metodele pentru îmbunătăţirea recuperării ţiţeiului din strat cu ajutorul agenţilor tensioactivi au fost intens studiate în S.U.A. în ultimii 20—25 de ani.

În aceste studii, au fost utilizaţi, îndeosebi petrolsulfonaţii şi alchilbenzensulfonaţii, selectarea lor făcîndu-se, în timp, după următorul criteriu:

— preţul redus al ţiţeiului, în perioada începerii testelor de îmbunătăţire a factorului de extracţie, a impus alegerea acestor tipuri de agenţi tensioactivi, deoarece erau cei mai ieftini pentru a putea fi folosiţi pe scară industrială. S-a acumulat în această perioadă o bogată experienţă în domeniu, care permite recomandarea utilizării, în continuare, a sulfonaţilor, chiar dacă se impune utilizarea unor aditivi, solvenţi, coagenţi tensioactivi, sau substanţe de tip chelaţi, ori condiţionarea zăcămintelor înaintea începerii procesului de injecţie cu apă. Marele dezavantaj al petrolsulfonaţilor şi alchilbenzensulfonaţilor îl constituie faptul că ei formează săruri cu solubilitate scăzută cu ionii metalelor alcalinopămîntoase existenţi în apa de zăcămînt. Ca regulă generală, aceşti agenţi tensioactivi pot fi utilizaţi numai cînd apa de formaţie (apa de zăcămînt) este săracă în ioni Ca^{++} şi Mg^{++}. Aproximativ 30% din totalul zăcămintelor de ţiţei din S.U.A. conţin apă de formaţie cu salinitate redusă, astfel că tehnica sulfonaţilor poate fi folosită fără riscul de formare a sărurilor de precipitare.

În alte cazuri, se reduce salinitatea în apa de formaţie, prin introducere de apă proaspătă în zăcămînt, pînă la atingerea unei concentraţii impuse a sărurilor saline în apa de formaţie, adică se condiţionează zăcămîntul.

După anul 1977, firma Hüls din R. F.Germania a iniţiat un program de cercetări privind extinderea agenţilor tensioactivi la creşterea factorului de recuperare a ţiţeiului din strat, şi anume, alegerea unor agenţi tensioactivi care să poată fi utilizaţi în condiţiile apei dure din zăcămînt (apă de formaţie cu salinitate medie sau ridicată).

În aceste condiţii, carboximetiletoxilaţii s-au dovedit a fi cei mai potriviţi agenţi tensioactivi. Deoarece structura lor chimică poate fi variată într-un interval larg, este posibil, ca, pe baza unor criterii stabilite de cercetătorii firmei Hüls, să se obţină anumite tipuri de agenţi tensioactivi, cu structură chimică specifică fiecărui zăcămînt, ceea ce reduce sau face inutilă condiţionarea prealabilă a zăcămîntului.

Testele de laborator au arătat posibilitatea obţinerii unei eficienţe ridicate a utilizării agenţilor tensioactivi tip Hüls la recuperarea ţiţeiului din zăcămînt.

Chemische Werke Hüls AG, nr. 3410 G.M.

recenzii

A. WOINAROSCHI **Ingineria sistemelor şi optimizarea proceselor chimice.** Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984, 194 pag.

În ultimii 30 de ani, s-au făcut progrese remarcabile în metodele de proiectare şi operare a instalaţiilor industriale. Probleme inginereşti care se considerau nerezolvabile, prin tehnicile de lucru specifice ingineriei sistemelor şi optimizării s-au putut soluţiona eficient.

Structurată în două părţi, cartea prezintă metodele de optimizare mai des utilizate în rezolvarea problemelor caracteristice ingineriei chimice şi elemente de analiza şi sinteza sistemelor.

După capitolele introductive, în care se tratează specificul şi etapele de soluţionare a unei probleme de optimizare, adică formularea modelului matematic, alegerea criteriului de optimizare, transpunerea lui sub formă matematică şi soluţionarea printr-o tehnică de optimizare adecvată, se trece la prezentarea propriu-zisă a metodelor de optimizare. Capitolul al 3-lea se ocupă de metodele analitice clasice de căutare a optimului pentru o funcţie obiectiv cu şi fără restricţii, exemplificînd aplicarea acestora cu probleme de real interes practic: minimizarea duratei procesului de filtrare discontinuă la presiune constantă, determinarea grosimii optime a izolaţiilor termice, sau determinarea compoziţiilor de echilibru al amestecurilor gazoase la temperaturi înalte.

Capitolul al 4-lea prezintă metodele directe de căutare a optimului de tipul: explorare exhaustivă, eliminare şi urcare-coborîre. Ultima categorie de metode, datorită importanţei practice, este amplu analizată. Fiecare metodă este exemplificată pentru facilitarea înţelegerii modului şi a domeniului de aplicare.

Subiectul capitolului al 5-lea îl constituie metodele de optimizare bazate pe forme canonice. Sînt parcurse programarea liniară şi programarea geometrică, metode care au fost utilizate cu succes în importante aplicaţii ale industriei chimice dintre care se prezintă probleme de tip alocare de resurse, amestecuri optime, optimizarea transporturilor pentru programarea liniară şi proiectarea optimă a schimbătoarelor de căldură pentru programarea geometrică.

În capitolul al 6-lea sînt tratate metode de determinare a strategiilor optime de funcţionare a unui utilaj ale cărui performanţe depind de distribuţia spaţială şi temporală a parametrilor de stare sau a unui ansamblul de utilaje. Este prezentat principiul maximului al lui Pontryagin şi utilizarea acestuia într-o variantă accesibilă, precum şi principalele metode numerice pentru rezolvarea acestuia. Exemplele de calcul utilizate — optimizarea profilului de temperatură într-un reactor cu curgere cu deplasare pentru o reacţie consecutivă şi optimizarea profilului de temperatură într-un reactor catalitic cu considerarea dezactivării catalizatorului-subliniază claritatea expunerii şi faptul că fără astfel de metode, problemele prezentate practic nu s-ar fi putut rezolva.

Programarea dinamică, construită pe principiul de optimalitate al lui Bellman, cu aplicaţii numai în sistemele secvenţiale fără recicluri este exemplificată prin optimizarea unui proces de extracţie cu contact multiplu.

Capitolul al 7-lea cuprinde elemente de analiză a sistemelor din ingineria chimică. Şi acest capitol surprinde prin aplicaţii deosebite în proiectarea şi operarea instalaţiilor. În cadrul metodei nivelului decizional unic, este prezentată selectarea optimă a variabilelor independente în efectuarea bilanţurilor de materiale şi energetice într-o instalaţie. Prin tehnica analizată rezultă modele matematice a căror soluţionare este mult facilitată. Determinarea secvenţei optime de calcul, un alt subiect al acestui capitol, tratează probleme care apar în simularea proceselor cu recicluri şi prezintă algoritmi de calcul pentru detectarea ciclurilor de informaţie şi deschiderea optimă a acestora prin secţionări potrivite de fluxuri. În finalul capitolului, se fac consideraţii asupra metodei nivelelor decizionale multiple şi a analizei stabilităţii sistemelor.

Capitolul final cuprinde elemente de sinteză a sistemelor din ingineria chimică, prezentîndu-se principalele metode de abordare euristică şi algoritmică.

Condiţionate de evoluţia tehnicii de calcul, metodele prezentate în această carte cunosc o continuă perfecţionare privind creşterea eficienţei şi extinderea domeniului de aplicabilitate. Trebuie apreciat efortul autorilor de a selecta şi prezenta algoritmi „clasici" ai metodelor într-o succesiune logică, ce permite acomodarea cititorului cu un domeniu modern al proceselor inginereşti.

MIHAELA MIHAI

BIOTEHNOLOGIE

Combustibili gazoşi din biomasă

A. deşeuri poluante

Utilizarea biomasei în obţinerea produselor cu utilitate industrială ridicată nu mai constituie în prezent o problemă economică de prospectare ci mai curînd una de dezvoltare, căci există deja numeroase direcţii şi procedee în care şi după care acest domeniu se dezvoltă rapid. Una dintre cele mai atractive biotehnologii practicate în prezent (dar avînd o istorie semnificativă) este obţinerea metanului din resturi celulozice sau lignocelulozice. La scară industrială, procedeul a debutat ca orice biotehnologie cu surpriza constatării că un preţ de cost a scăzut sub pronosticurile cele mai optimiste prin valorificarea foarte avansată a unui subprodus, care, în bilanţul final nu conta în calculul economic. Este vorba de problema amenzilor. Ca urmare a activităţii industriale foarte ample a unor ţări ca S.U.A., Anglia, Japonia, R.F.G., s-au produs şi încă se mai produc, mari dezastre ecologice, ca urmare a deversării în reţeaua hidrografică sau în atmosferă a unor reziduuri industriale, fluide sau solide. Acest fapt cu consecinţe alarmante a determinat o reacţie foarte energică a ţărilor respective, care au examinat cu multă atenţie consecinţele tuturor activităţilor industriale asupra mediului. (biosferei). S-a impus necesitatea ocrotirii biosferei prin mijloace legale. A apărut un sistem legislativ de protecţia mediului, al cărui instrument principal a devenit sistemul amenzilor. Cum acestea erau foarte mari şi cum limitele admise de contaminare a mediului erau foarte restrînse, a apărut un mecanism economic simplu de impulsionare a cercetărilor pentru scăderea gradului de agresivitate a deşeurilor industriale faţă de mediu în diferite sectoare de activitate. Activităţi considerate absolut curate şi inofensive au devenit brusc poluante şi periculoase. În acest fel, tuturor activităţilor industriale cu consecinţe asupra degradării mediului li s-au adăugat o parte finală care avea ca obiectiv eliminarea factorilor cu acţiune degradantă asupra mediului.

Simpla deversare a apelor menajere municipale (provenite din reţeaua de canalizare) a devenit o problemă de poluare imputibilă autorităţilor edilitare, care au fost obligate la măsura de atenuare a efectului poluant al acestor deversări în reţeaua hidrografică. După studierea compoziţiei medii a acestor ape, a urmat realizarea unor sisteme de „însănătoşire" a acestor resturi printr-un proces economic, fără investiţii prea mari. Soluţia a fost sugerată concomitent de doi factori: compoziţional şi ecologic. Factorul compoziţional a scos în evidenţă posibilitatea folosirii unor componente majore ale acestor ape: materiile celulozice şi lignocelulozice. Dacă acestea ar fi putut fi supuse unor combustii, s-ar fi asigurat, cel puţin în parte, energia necesară sterilizării acestor ape. Dar cum să se facă aceasta într-un mediu umed? În plus, în aceste ape se găsea şi o cantitate apreciabilă (rareori ridicată) de săruri minerale. Chimic, problema ar fi necesitat o succesiune de tratamente costisitoare, care ar fi urmat să se adreseze unor clase din cele cărora le-ar fi aparţinut principalii poluanţi. Necesitatea dozării permanente a chimicalelor implicate ar fi făcut orice procedeu greoi, cu aplicabilitate restrînsă. Neutralizarea reciprocă a tratamentelor ar fi constituit, de asemenea, una din probleme. Factorul compoziţional, atîta timp cît problema rămînea în domeniul abiotic, nu putea conduce decît la un deziderat dublu: „combustia" resturilor celulozice şi lignocelulozice şi „precipitarea" unui număr de săruri solubile. În momentul examinării compoziţiei microbiene a acestor ape s-a observat existenţa în unele ape de acest fel a unei flore microbiene şi, uneori, chiar a unor elemente de faună. Unele dintre acestea, manifestau posibilităţi de consum al materialelor celulozice sau lignocelulozice. Acest lucru era posibil nu numai datorită prezenţei compuşilor respectivi ci şi datorită prezenţei sărurilor minerale. Sărurile minerale se regăseau în corpurile microorganismelor transformatoare. Acest fapt a sugerat posibilitatea ca, prin modificări minore şi necostisitoare, respectivele ape să ajungă la componenţa de medii de cultură a populaţiilor consumatoare de celuloză. Chiar înaintea efectuării experienţelor preliminare, posibilitatea a fost admisă pe baza observaţiei de ordin ecologic conform căreia mediile biologice au, între anumite limite, posibilitatea de a purifica mediile poluante. Prin urmare, găsirea elementelor principale care determinau acest proces natural de curăţire ar fi fost de natură să stea la baza realizării unui proces dirijat de purificare. Selecţionarea speciilor şi populaţiilor (pure sau mixte) de microorganisme care puteau degrada produsele celulozice s-a dovedit factorul de maximă importanţă şi eficienţă. S-au realizat astfel staţii de purificare biologică, în care se producea o fermentaţie anaerobă a apelor reziduale. La sfîrşitul procesului, masa bacteriană se reţinea cu uşurinţă prin procese de decantare, de filtrare, apa rămînînd cu o încărcătură organică şi microbiană compatibilă cu circulaţia sa naturală, nepericuloasă. În afara acestui rezultat de eliminare a principalelor componente organice (materialele celulozice), s-a mai obţinut un al doilea-aşa cum se producea procesul şi în condiţii naturale, care consta în formarea unei cantităţi de gaz metan. Observaţia că într-o incintă închisă (tanc de fermentaţie) acesta menţine anaerobioza, promovînd întreţinerea procesului a sugerat cultivarea în asemenea condiţii. Menţinerea unei temperaturi optime, reglarea unor raporturi reciproce optime ale componentelor mediului, precum şi selecţionarea şi protecţia unui anumit agent de bioconversie (unic sau multiplu) au fost elemente prin a căror exploatare s-a ajuns la realizarea, în paralel cu procesul purificării, şi a unei producţii ridicate de metan. Coroborînd procesul cu observaţiile mai vechi asupra metanogenezei naturale palustre, precum şi a celei din mediile care conţineau resturi lignocelulozice fosilizate (mine de cărbuni), s-a ajuns la ideea economicităţii şi fezabilităţii unor procedee de producere a CH_4 prin fermentaţie bacteriană anaerobă. În scurt timp, s-a elaborat o biotehnologie de conversie a deşeurilor celulozice la metan. Existenţa unor produse secundare a ridicat şi mai mult valoarea acestei biotehnologii, căci producţiile secundare de formiat, oxid şi bioxid de carbon, hidrogen, propionat, acetat, butirat etc. s-au dovedit binevenite pentru multe scopuri economice. Folosirea metanului în afara consumului menajer (încălzire, gătit) în reţelele urbane s-a dovedit o posibilitate promiţătoare şi pentru motoarele cu ardere internă, unde metanul a ajuns un combustibil curent. Deşi prezintă şi unele inconveniente faţă de combustibilii clasici, cum ar fi creşterea consumului de lubrifianţi şi necesitatea unor schimbări constructive ale motoarelor, metanul are asupra unor combustibili de substituţie, cum ar fi alcoolul etilic, avantajul unei corozivităţi mult mai reduse. Posibilităţile de manevrare şi valorificare energetică sînt, de asemenea, superioare, astfel încît asociind aceste avantaje cu cel de a se putea porni de la o materie primă foarte accesibilă, se întrevede posibilitatea extinderii viitoare a acestei tehnologii. Obţinerea metanului din biomasă, însă, demonstrează faptul că problema obţinerii acestui produs secundar, care a fost la început metanul, a întrecut în importanţă problema epurării biologice din care a derivat. În acest fel, metanul constituie obiectul unor biotehnologii cu o bază de materii prime de o impresionantă extensiune. În prezent, problema conversiei la metan a încetat să mai fie o problemă particulară a celulozei şi a materialelor înrudite, devenind o problemă practică a valorificării unui număr foarte mare de substanţe organice din compoziţia biomasei şi a produselor, sau, mai ales, a deşeurilor rezultate din ea. Chiar dacă încă nu se pune problema culturilor energetice în vederea valorificării la metan, există situaţii în care se prevede exploatarea intensivă, ca materie primă pentru producţia de metan, a unor zone cu producţii vegetale foarte mari. (Argentina, Posaria, producerea a 600—13 600 m^3 metan/an pe cursul mijlociu al fluviului Parana). De asemenea, din dejecţiile rumegătoarelor se estimează obţinerea unor producţii de importanţă economică pentru unele ţări (Argentinei: 400 mil. m^3/an). În cazurile folosirii biomasei în mod special pentru obţinerea fermentativă a metanului, reziduurile solide (ca suspensia) s-au dovedit deosebit de utile ca îngrăşăminte organice, avînd proprietăţi remarcabile de amendamente pentru refacerea structurii solurilor. Cazul nu este singular şi, în ce priveşte Brazilia, există cîteva centre cu

asemenea activităţi: Areia-Parailea, Tortaleza, Ceara, Recife şi Sao Paolo. Penultimul centru realizează deja în serie instalaţii de producere a metanului, studiind şi îmbunătăţind în mod continuu sistemele de fermentaţie metanogenă. Ultimul centru este, în realitate, un centru naţional de cercetări aplicate, cumulînd funcţiunea de for metodologic şi centru de instruire în folosirea instalaţiilor de prelucrare a metanului din resurse agricole şi zootehnice, în cazul unei ţări cu disponibilităţi de biomasă. Datorită importanţei sale economice şi, mai ales, investiţiilor foarte modeste pe care le implică, această producţie a determinat interesul unor ţări africane cu nivel scăzut de dezvoltare care au hotărît asocierea în scopul unificării eforturilor lor utile în acest sens: Burundi, Rwanda şi Volta Superioară. Confruntate cu probleme agrare şi alimentare, de altfel generale în Africa, cele trei ţări îşi propun, în afara unor producţii de biogaz, realizarea, în subsidiar, a unor producţii de composturi pentru necesităţile producţiei agricole. Strategia adoptată în acest caz este aceea a instalaţiilor mobile de capacitate redusă. Remarcabil este randamentul foarte bun al procesului, 80%. Canada are două centre de producţie a biogazului: unul la Ingersoll (Ontario) şi altul la Sainte-Foy (Quebec). Ambele biotehnologii prezintă elemente caracteristice şi interesante. Instalaţia din Ontario realizează conversia depoluantă a apelor de evacuare a dejectelor porcine. Producţia este de 100 m^3 biogaz/zi la 3,5 m^3 ape reziduale. Consumul de oxigen pentru tratarea apelor este redus cu 60%, iar unitatea zootehnică are în acest fel asigurată energia (termică şi electrică) în proporţie de 50—75%. Reactorul de digestie, prevăzut cu umplutură de plastic în formă de secţiuni de tuburi, permite fixarea populaţiei bacteriene în filtre aderente la suprafaţa materialului plastic, ceea ce reduce timpul de retenţie sub 5 zile şi chiar mai puţin, metanogeneza fiind, de obicei, un proces lent cu o cinetică trifazică pretenţioasă. Dimensiunile reactorului şi cheltuielile de energie pentru termostatare beneficiază şi ele, datorită acestui fapt, de reducerile corespunzătoare. Combustibilul este transformat imediat, pe măsura producerii sale, în energie electrică livrată reţelei unităţii zootehnice care alimentează bioreactorul. Instalaţia din Quebec este deosebit de interesantă, prin agentul neobişnuit de bioconversie primară (procesul decurge în două etape). Pe un mediu sintetic, în fotobioreactoare de 64 l, legate în serie, este cultivată, sub o iluminare de 40 K luxi, alga fotosintetizantă *Spirulina maxima* în condiţii de totală lipsă de sterilitate. În reactoare, este barbotat un curent moderat de aer. Productivitatea netă pe etapă este de 126,8 g/zi. Randamentul fotosintetic al primului fotobioreactor atinge 60 g/m^2, cu recircularea celulelor. A doua treaptă a procesului realizează transformarea metanogenă a biomasei algale, cu ajutorul unei populaţii bacteriene metanogene mixte. Bucurîndu-se de asistenţa ştiinţifică a Universităţii Laval şi aflat sub patronajul Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Cercetare Inginerească al Canadei, procedeul Quebec anunţă, în continuare, o serie de îmbunătăţiri, care promit o ridicare pronunţată a eficienţei sale. Fără să fi putut concentra forţe financiare deosebite, unele ţări au sesizat prompt dimensiunile economice ale problemei şi au trecut la desfăşurarea unor studii interesante. Un asemenea caz îl reprezintă centrul de la Santiago de Chile, unde au fost studiate o serie de aspecte practice deosebit de interesante ale acestei probleme: structura optimă a fluxului unei biotehnologii dimensionate la proporţiile unei ferme de mărime mijlocie; folosirea ca materie primă a unor deşeuri combinate, rezultînd din producţia agricolă (cerealieră) şi din cea zootehnică (porcine, vite cornute mari, galinacee); variaţia unor parametri cinetici ai procesului (*p*H, conţinutul de material solid, raportul C/N etc.); dinamica produselor gazoase finale în funcţie de natura substratelor şi a populaţiei microbiene; regimul de cultivare (agitare ocazională a unor culturi de tip staţionar) constituie condiţiile optime de producţie. Pe baza rezultatelor obţinute, s-a ajuns la elaborarea unui proiect pentru o instalaţie de 150 m^3 combustibil gazos realizabil pe baza unor materii prime mixte formată din resturi provenind de la crescătoriile de găini şi din resturi cerealiere. Sînt semnalate preocupări ajunse la scară productivă, şi în ţări cu o foarte puternică tradiţie empirică cum ar fi India, China şi Egiptul.

În aceste ţări, experienţa a determinat practicarea unor biotehnologii adaptate necesităţilor specifice. Astfel, în China, materia primă fiind paiele şi iarba, problema cea mai grea ce apare în biodegradarea metanogenă a acestei categorii de biomasă este eliminarea stratului de ceară care acoperă frunzele, printr-un tratament de „delipidare". Un asemenea tratament convenţional ar elimina biotehnologia în discuţie de la bun început. Soluţia este, de fapt, tot o biotehnologie: compostarea cu resturi animale (dejecte). Pe această cale, prin tratamente de 10 zile se ajunge la reducerea dimensiunii particulelor sub 2 cm şi la realizarea concomitentă a unui raport C/N de aproximativ 13/1, ceea ce constituie o valoare iniţială acceptabilă. Ulterior, în faza metanogenă, raportul este adus la 25/1 şi chiar 30/1. Metanogeneza este iniţiată prin însămînţare cu culturi bacteriene selecţionate (antrenate). Gazul obţinut conţine circa 70% metan. Concentraţia optimă de materie uscată în proces este de 15%; chiar şi două agitări/zi devin dificile cu o asemenea concentraţie (viscozitate foarte ridicată). Se ajunge la un optim tehnologic de 8—10% (părţi egale de materie primă umedă şi apă). Se urmăreşte în acest fel mărirea timpilor de fermentaţie în mod rezonabil. În perspectiva acestor rezultate, se întrevede posibilitatea realizării unor procese metanogene în halde în decursul unor perioade mai lungi, dar cu recuperarea unor categorl, de biomasă mai sărace în energie. Procedeul egiptean iniţiat de Centrul Naţional de Cercetări şi-a desfăşurat experimentările practice în unităţi rurale de proporţii modeste (baterii cu capacităţi de prelucrare corespunzătoare unei gospodării agricole individuale. Cele două centre sînt amplasate în localităţile Monawat şi Omar Makram. Au fost apoi realizate unităţi mai mari, cu o capacitate de 50 m^3, lucrînd la o temperatură de 35°C şi operînd cu agitarea manuală ocazională. În afara consecinţelor economice, instalaţiile produc drept „deşeu" un excelent îngrăşămînt pentru solul nisipos al Egiptului şi elimină unul dintre focarele de infecţie permanentă din satele egiptene (resturi menajere cu potenţial patogen ridicat). În fine, procedeul indian, iniţiat şi susţinut de Institutul Indian de Tehnologie şi Centrul de Cercetări Biochimice şi Inginereşti, este caracterizat printr-un conţinut ridicat de metan al gazului final (75%). Acest lucru se realizează prin stabilirea unei producţii adecvate 1/1/1/0,9 a materiilor prime, respectiv alge, zambile de apă, bălegar de vacă şi pleavă de orez. Procesul este bifazic avînd un randament foarte bun (321 l gaz cu 75% metan/l kg materie uscată). S.U.A. este însă, pe departe, ţara cu cele mai multe centre în această practică biotehnologică. Fiecare centru prezintă o variantă biotehnologică proprie şi interesantă. Interesul unei ţări cu gradul de dezvoltare economică al S.U.A. ilustrează perspectiva economică a acestei clase de biotehnologii.

Internat. Bioenergy Directory Handbook, 1984.

M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Problemele de accelerare a calculelor de chimie cuantică semiempirice. Articolul tratează posibilităţile de reducere a necesarului de timp pe computer al calculelor semiempirice de mecanică cuantică. Prin calcule efectuate pe molecule diferite autorii demonstrează că algoritmul pseudodiagonal (DIAG) accelerează considerabil procedeul de iteraţie SCF, fără pierdere de acurateţe. Se arată că noul procedeu GDIIS poate fi utilizat în mod eficient la calculul automat al geometriei de echilibru teoretice.

CSÁSZÁR, A. şi CSÁSZÁR P., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 3, mart. 1986, p. 109—115.

A.W.

Echilibre de adsorbţie, pe nămol Winkler, a unor substanţe organice cu conţinut de apă. Praful din gaze, bogat în carbon, provenit de la generatoare Winkler (praf multiclon), este folosit de mult timp pentru purificarea unor ape industriale fenolice. Cercetările prezentate în articol au fost efectuate pe un nămol Winkler format din 30% substanţe solide şi 70% lichid (apă), unde solidul este compus din circa 50% carbon şi 50% componente anorganice. Au fost efectuate măsurători pentru echilibre de adsorbţie pentru soluţii apoase de *p*-crezol, guajacol, fenol şi α-picolină, în concentraţii de 0,05, 0,25 şi 0,50% masice. Raporturile de amestecare cu nămol Winkler au fost între 1:1 şi 1:33. În cazul fenolului şi al guajacolului nu s-a constatat influenţa valorii *p*H a soluţiei iniţiale asupra adsorbţiei, ceea ce s-a atribuit alcalinităţii nămolului Winkler. Au fost stabilite izotermele Freundlich pentru adsorbţie, la 20°C. Adsorbţia pe nămolul Winkler scade în serie: *p*-crezol — guajacol — α-picolină — fenol. În continuare a fost urmărită influenţa unor adaosuri, în diferite concentraţii, asupra adsorbţiei fenolului, folosindu-se în acest scop formalină, acetonă, α-picolină, dietilamină, E30. S-a constatat că absorbabilitatea fenolului se micşorează cu creşterea concentraţiei adaosului. În general, capacitatea de adsorbţie a nămolului Winkler reprezintă cam a patra parte din aceea a cărbunelui activat, folosit uzual la purificarea apelor reziduale, fenolice, ceea ce este promiţător ţinînd seama că nămolul Winkler este un deşeu industrial.

WOLFF, H.—J., FINKLER, R. şi GELBIN, D., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 3, mart. 1986, p. 121—124.

E.B.

Izoterme de adsorbţie pentru studii de coadsorbţie din soluţie. Făcînd apel la termodinamica statistică a reţelelor, s-a studiat adsorbţia mixtă a adsorbatului de tip K din soluţie pe suprafeţe omogene active. S-a considerat că stratul de adsorbţie se comportă ca o soluţie neelectrolitică formată din adsorbaţi de tip K şi solvent. Această ipoteză permite determinarea izotermelor de adsorbţie şi a ecuaţiilor lor de stare cu ajutorul teoriei reţelei soluţiilor regulate şi la statistica Flory-Huggins. S-au determinat şi s-au discutat restricţiile termodinamice care se impun cînd aceste modele sînt aplicate la sisteme reale.

NIKITAS, P. şi PAPPA-LOUISI, Al. Can. J. Chem., **64**, nr. 2, febr. 1986, p. 328—332.

T.S.

Căldurile diferenţiale de diluţie ale terţ-butanolului în amestecuri cu apa. S-au măsurat la 26,90°C, căldurile diferenţiale de diluţie a *terţ*-butanolului în amestecuri *terţ*-butanol-apă. Rezultatele în domeniul în care fracţia molară a *terţ*-butanolului, x, este mai mică de 0,05, indică faptul că interacţiunea hidrofobică este repulsivă şi pare să-şi extindă influenţa pînă la cel puţin şase distanţe moleculare. La concentraţii mai mari de 0,06, căldurile diferenţiale de diluţie se apropie de zero şi sînt aproximativ independente de concentraţie şi temperatură.

KOGA, Y., Can. J. Chem., **64**, nr. 1, ian. 1986, p. 206—207.

T.S.

Termodinamica amestecurilor de solvenţi. S-au măsurat volumele în exces şi vîscozităţile amestecurilor lichide binare de N-metil-2-pirolidinonă — tetrahidrofuran şi carbonat de propenă — acetonitril care au fost studiate, făcînd apel la teorii empirice ca cea a vitezei absolute şi teoriile volumului liber şi soluţiilor regulate. S-a explicat comportamentul neideal prin factorii de formă şi interacţiunea moleculară. De asemenea, s-a arătat că volumul în exces şi viscozitatea ilustrează cele două aspecte ale acestui comportament neideal.

ANANTARAMAN, A. V., Can. J. Chem., **64**, nr. 1, ian. 1986, p. 46—50.

T.S.

Studiul principalelor specii ionice de Co(II) la extracţia cu acid dodeciltioglicolic. Utilizînd ca trasor ^{60}Co, s-a studiat distribuţia cobaltului(II) între apă şi acid dodeciltioglicolic dizolvat în kerosen. În toate cazurile, mediul apos a fost constituit din soluţii tampon (acid acetic/acetat de sodiu), iar tăria ionică a fost ajustată la 1 mol/dm³ cu ajutorul azotatului de sodiu. Principalele specii de Co(II) care se găsesc în faza organică au fost izolate şi au fost caracterizate prin analiză elementară, termogravimetrică şi prin spectrometrie în IR.

BENEITEZ, P., ORTIZ, S. J. şi ORTEGA, J., Can. J. Chem, **64**. nr. 1, ian. 1986 p. 15—18.

T.S.

Contribuţie la cercetarea comportării temperatură-vîscozitate a unor amestecuri cărbune-ulei. La lichefierea cărbunilor, un rol esenţial revine transportului produs lichid-produs solid în amestecuri de consistenţă variată, care se formează la prelucrarea produsului de reacţie. Un factor determinant pentru proprietăţile de transport este vîscozitatea produselor la temperaturi condiţionate de proces. Pentru a putea urmări acţiunile vîscozităţii substanţei lichide cu rol de „suport" şi ale conţinutului de solide în amestec asupra viscozităţii întregului amestec, autorii au cercetat următoarele substanţe: reziduuri de distilare de la gudroane de semicocsificare; reziduuri de la distilarea unui amestec de gudroane de semicocsificare şi solide (cocs, cenuşi): amestecuri de gudroane de semicocsificare şi solide, de compoziţii diferite. Cu produsele lichide menţionate, respectiv amestecuri produs lichid—produs solid, s-a cercetat în ce măsură, folosind un vîscozimetru disponibil („Rheotest"), — temperatură de măsurare maximă — 150°C —, se pot obţine indicaţii cu privire la comportarea la vîscozitate a materiilor prime la temperaturi mai ridicate. Ţinînd seamă că temperaturile măsurabile cu acest vîscozimetru ne corespund condiţiilor din practică, întrucît la temperaturi peste 100°C, în special la amestecuri cu solide, apar fenomene de separare, s-a cercetat posibilitatea unei extrapolări. Pentru extrapolare a fost folosită o formulă matematică ai cărei parametri pot fi stabiliţi prin cercetări experimentale în laborator.

LANGE, TH. şi KÖPSEL, R., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 4, apr. 1986 p. 164—165.

E.B.

Capacitatea de rezoluţie a polarografiei cu impuls diferenţial şi a polarografiei în curent alternativ. Autorii au dedus o corelaţie între capacitatea de rezoluţie a polarografiei cu impuls diferenţial şi numărul de electroni schimbaţi între componenţii prezenţi simultan şi potenţialul de semiundă al acestora, precum şi între amplitudinea impulsului. Rezoluţia este mai bună, cînd amplitudinea impulsului este mică, iar diferenţa dintre potenţialul de semiundă al ionului ce urmează a fi determinat şi cel al ionului perturbant este mare. Capacitatea de rezoluţie depinde în primul rînd de numărul de electroni schimbaţi de ionul perturbant şi este mai bună cînd numărul de electroni schimbaţi atît de ionul perturbant, cît şi de cel de determinat este mai mare decît unu. Capacitatea de rezoluţie a polarografiei cu impuls diferenţial este mai mică, decît a polarografiei în curent alternativ cu armonică fundamentală şi armonică secundă.

GARAI, T., NAGY, Z., FAGIOLI, F. şi LOCATELLI, C., Magy. Kém. Folyoirat, **92**, nr. 3, mart. 1986 p. 130—136.

A.W.

Economii de energie prin termografie. Localizarea necontactantă a diferenţelor de temperatură chiar de la distanţe mari, precum şi reprezentarea lor de suprafaţă reprezintă posibilităţi deosebite ale termografiei in IR. Articolul oferă o scurtă privire asupra modalităţilor de utilizare a sistemelor de măsurare termografice în industria chimică. Instrumentele de IR utilizate în mod normal în termografie măsoară în domeniul lungimilor de undă între 2 şi 14 um. Camerele de IR sînt instrumente de măsurare a temperaturii funcţionînd după principiul actinometriei chiar la temperaturi foarte scăzute. Domeniul de măsurare se situează între −20°C şi +900°C şi poate fi extins eventual pînă la +1 500°C. Se dau exemple de procedee calitative, care servesc în cea mai mare parte la localizarea neomogenităţilor în distribuţia de temperatură pe o suprafaţă. de unde se pot deduce puncte de avarie sau alte deficienţe, cît şi de procedee cantitative permiţînd determinarea temperaturii de suprafaţă efective sau a cedării de căldură de către porţiunea respectivă a instalaţiei.

BREUNIG, H., Chem. Ind., 109, (XXXVIII), nr. 3, mart. 1986 p. 145—147.
A.W.

Cu privire la mecanismul formării *p*-xilenului din 2,4,4-trimetilpentene. Formarea selectivă a *p*-xilenului din 2,4,4-terimetilpentan şi 2,4,4-trimetipentene pe catalizatori de metal pe suport a stirnit interesul multor grupe de cercetători, fără a fi lămurit pe deplin. Autorii au studiat mecanismul formării *p*-xilenului din 2,4,4-trimetipentene, care sînt dimeri ai izobutenei. Pentru studiul reacţiilor de aromatizare au folosit un catalizator de compoziţie 3% în greutate K_2O şi 12% în greutate Cr_2O_3 pe γ-Al_2O_3. Au fost efectuate cercetări comparative cu alte olefine C_8 şi diolefine C_8 cît şi experimente cu privire la reacţia iniţiată termic. Pe baza rezultatelor transformării olefinelor C_8 şi diolefinelor C_8 a fost încercată o interpretare mecanistică. Se consideră că desfăşurarea reacţiei este favorizată de scindarea radicalică a 2,4,4-trimetil-1-pentenei, urmată de dimerizarea speciilor metalil formate conducînd la 2,5-dimetil-1,5-hexadienă. În etapa următoare de reacţie are loc o deshidrogenare şi catalitică rezultînd 2,5-dimetil-1,3,5-hexatrienă, ale cărui izomer *cis* este capabil de ciclizare la temperaturi începînd de la 200°C. Rezultă 1,4-dimetilciclohexadienă, al cărui produs de deshidrogenare este *p*-xilenul. O comparare a rezultatelor obţinute la transformarea 2,4,4-trimetilpentenelor pe cale termică şi pe cale catalitică ilustrează rolul special al catalizatorului la desfăşurarea complexă a reacţiei. În timp ce scindarea 2,4,4-trimetil-1-pentenei şi dimerizarea radicalului metalilic se pot desfăşura în fază gazoasă, omogenă, cît şi pe suprafaţa catalizatorului, prezenţa catalzatorului este necesară pentru desfăşurarea selectivă a etapei de deshidrogenare şi avantajoasă pentru reacţia de ciclizare.

ANDERS, K., ANDERS, G. şi NOWAK, S., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 3, mart. 1986, p. 116—119.
E.B.

Reacţiile redox ale ionilor uranil în soluţii de acid sulfuric. S-a studiat reducerea radiolitică a ionilor uranil în soluţii degazate de acid sulfuric care conţin diverse substanţe organice. S-a arătat că în timp ce radicalii COOH, CO_2^- şi α-hidroxi-alchil reduc ionii uranil, radicalii β-hidroxi-alchil şi cei care provin de la acidul glueonic nu pot efectua reducerea. Oxidarea uraniului (IV) cu apă oxigenată la un *p*H de 0,7 implică radicalii hidroxil într-un mecanism în lanţ la *p*H = 2,0 reacţia de oxidare se produce printr-o cale neradicalică. Pe baza faptului că viteza de oxidare a uraniului (IV) cu oxigen este mai mare în prezenţa 2-propanolului, s-a propus pentru această reacţie un mecanism ce implică radicali perhidroxil.

ELLIOT, A. J., PADAMSHI, S. şi PIKA, J., Can. J. Chem., 64, nr. 2, febr. 1986, p. 314—320.
T.S.

Mecanismul procesului de sinteză a β-aluminaţilor de sodiu. Datorită mobilităţii mari a cationilor, β-aluminaţii de sodiu au numeroase utilizări tehnice. Deoarece o serie de caracteristici ale compuşilor sistemului $Na_2O-Al_2O_3$ nu sînt încă elucidate, s-a cercetat mecanismul de sinteză a aluminaţilor alcalini în general şi a β-aluminaţilor de sodiu în special. Folosind modelarea, au fost deduse ecuaţiile care dau vitezele de reacţie şi s-au determinat valorile constantelor de reacţie.

NEIMAN, A. I., TIGHIEVA, I. E., LITNINOV, L. A. şi PIŞCIK, V. V., J. Neorg. Him., 31, nr. 4, apr. 1986, p. 863—868.
G.G.

Schimbul deuteriu-hidroxil pe catalizatori metalici pe suport. S-a studiat schimbul între hidrogen adsorbit pe platină şi grupe hidroxil suportate, printr-o tehnică de schimb la temperatură programată. S-a constatat că platina deplasează schimbul de deuteriu hidroxil la temperaturi sub cele observate pentru γ-alumină şi silice pură. Metoda prin care a fost preparat catalizatorul are un efect important asupra schimbului şi asupra densităţii grupelor hidroxil pe suport. În general, s-a constatat că impregnarea cu H_2PtCl_6 determină creşterea concentraţiei de grupe hidroxil, spre deosebire de impregnarea cu $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$.

MUKHERJI, P. şi GADGIL, K. J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 8, aug. 1986, p. 581—587.
T.S.

Titrarea cu o soluţie de clorură ferică a hidrogenului adsorbit pe catalizatori de platină pe suport. Se poate determina aria suprafeţei catalizatorilor de platină, titrînd electrochimic hidrogenul adsorbit pe suprafaţa catalizatorului, în mediu de acid clorhidric, cu o soluţie de $FeCl_3$ 0,1 Mx dezaerată. S-a dovedit că Al_2O_3 (sau impurităţile salc) se reduc în condiţiile în care are loc pretratarea catalizatorilor de platină. Acest din urmă fenomen trebuie luat în consideraţie şi la explicaţia "spillover"-ul de hidrogen în sensul că, o parte din spillover poate fi considerată reducerea suportului, dacă acest suport este Al_2O_3.

SZABÓ, S., BAKOS, I. şi NAGY, F., Magy. Kém. Folyóirat, 92, nr. 1, ian. 1986. p. 6—9.
A.W.

Obţinerea unor catalizatori oxidici modificaţi pe bază de fier, utilizaţi pentru sinteza olefinelor cu masa moleculară mică. Cercetările efectuate pentru modificarea catalizatorilor de fier, utilizaţi pentru sinteza olefinelor din CO şi H_2, au arătat că, în vederea obţinerii olefinelor cu masa moleculară mică, cele mai indicate sisteme catalitice sînt: Fe-Mn şi Fe−Cu−Zn−K. Metoda optimă de activare a acestor catalizatori constă în tratarea lor de lungă durată (circa 200 ore) cu gazul de sinteză din industria amoniacului. Catalizatorii precipitaţi cu K_2CO_3 sînt mai activi, însă mai puţini selectivi faţă de catalizatorii precipitaţi cu NH_3.Compoziţia optimă a catalizatorilor este: 20 Fe/80 Mn şi 100 Fe/20 Cu/7 ZnO/12 K_2O.

BENBENEK, S., FEDORYNSKA, E., WILK, B., WINIAREK, P. şi REINHERCS, J., Przem. Chem., 64, nr. 12, dec. 1986, p. 581—583.
G.G.

Reducerea catalizatorilor pentru sinteza amoniacului. În vederea înlocuirii procedeului actual de regenerare la presiuni ridicate a catalizatorilor pe bază de fier, folosiţi în sinteza amoniacului, a fost experimentat şi brevetat un nou procedeu de regenerare a acestora, la presiuni scăzute, de ordinul 1−2 MPa. Noul procedeu elimină utilizarea pentru reducere a valorilor de apă, CO_2 şi CO, agentul gazos folosit la reducere fiind gazul industrial din procesul de fabricaţie a amoniacului. Aplicarea procedeului propus duce la o scurtare considerabilă a duratei procesului de reducere şi la creşterea productivităţii instalaţiilor pentru sinteza amoniacului.

KLEWZYC, L. L., Chemik (R.P.P.), 38, nr. 11—12, noiem. dec. 1986, p. 288—290.
G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Optimizarea condiţiilor de separare în cromatografia de extracţie. Cromatografia de extracţie constituie în prezent o metodă simplă şi precisă pentru rezolvarea unor probleme variate din cadrul chimiei analitice. Numărul mare de parametri variabili care intervin în decursul determinărilor analittce (natura fazei fixe, temperatura, vitezele volumice, volumul şi compoziţia fazei lichide, parametrii

geometrici ai coloanei cromatografice, natura agentului de extracţie) îngreunează alegerea condiţiilor optime de lucru. Pe baza datelor experimentale, autorii au elaborat un model matematic al procesului de extracţie cromatografică care permite prognozarea sistemului de extracţie optim pentru separarea cromatografică a unui amestec dat de substanţe.

FEDOTOV, S. N. şi IABLOCIKIN, A. V., J. Analit. Him., **41** nr. 4, apr. 1986, p. 611—616.

G.G.

Cercetarea standardelor primare pentru iodometrie. S-au cercetat comparativ diferite metode de titrare iodometrică folosite pentru determinarea oxidanţilor şi au fost selecţionate variantele analitice ale metodelor care permit reducerea timpului de efectuare a analizelor şi simplificarea metodologiei de lucru. S-au stabilit caracteristicile metrologice ale metodelor selecţionate. Drept soluţie standard pentru determinarea concentraţiei soluţiilor de tiosulfat de sodiu, se recomandă soluţia de hexacianoferat de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$.

IAROŞENKO, O. P., BUGAEVSKI, A. A. şi SUMSKAIA, N. R., J. Analit. Him., **41**, nr. 4, apr. 1986, p. 658—661.

G.G.

Măsurători in vivo cu un nou microelectrod ion-selectiv de potasiu, bazat pe bis-eter de coroană schimbător de ioni. Articolul tratează confecţionarea şi studiul caracteristicilor electrochimice ale unor electrozi selectivi la ioni de potasiu, cu diametrul de cîţiva microni, de tip micropipetă. Electrozii se bazează pe un ionofor de bis-eter de coroană şi pe un material generator de membrană din PVC plastifiat. Noii microsensori selectivi la ionii de potasiu sînt indicaţi, datorită selectivităţii lor favorabile, la urmărirea modificărilor concentraţiilor extracelulare de potasiu, în condiţii in vivo, ceea ce s-a demonstrat de autori prin efectuarea unor măsurători, pe animale.

TARCALI, I. NAGY, G., TÓTH, K., PUNGOR, E., JUHASZ. G. şi KUKORELLI. T. Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 2, febr. 1986, p. 59—64.

A.W.

Determinarea voltamperometrică a papaverinei. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare cantitativă a papaverinei, alcaloid cu largi utilizări în farmaceutică. Metoda se bazează pe oxidarea papaverinei sub acţiunea hidroxidului de tetraetilamoniu, în soluţie de dimetilformamidă, pînă la papaveraldină, care se reduce apoi reversibil pe electrod cu picătură de mercur sau pe electrod de platină. Se dă metoda de lucru, care permite determinarea selectivă a papaverinei în prezenţa altor alcaloizi din seria izochinolinei, precum şi în prezenţa unor preparate farmaceutice.

BUDNIKOV, G. K. şi KARGHINA, O. I., J. Analit., Him, **41**, nr. 4, apr. 1986 p. 732—738.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia acidului boric din soluţii sulfurice cu ajutorul 2-etilhexanolului. În vederea perfecţionării tehnologiei de extracţie a borului din diferite minereuri, s-au cercetat sistemele $H_3BO_3-H_2SO_4-H_2O$—2-etilhexanol şi $H_3BO_3-H_2SO_4-H_2O$—2-etilhexanol/petrol (60% vol.), la temperatura de 25°C. Au fost trasate diagramele de echilibru ale celor două sisteme şi s-a stabilit că extracţia acidului boric, datorită caracteristicilor sale de acid slab, este determinată, în primul rînd, nu prin natura mecanismului de hidratare-solvatare, ci prin reacţia de esterificare, borul aflîndu-se în extracte sub formă de tri(2-etilhex)liborat.

VINOGRADOV E. E., KULIEV, A. A. şi SAMIRIAN, P. S., J. Neorg. Him., **31**, nr. 4, apr. 1986, p. 1004—1009.

G.G.

Extracţia cu solvent a ionilor de metale alcalino-pămîntoase cu ajutorul unor agenţi tensioactivi neionici. Molecule de agenţi tensioactivi cu catene poli(oxietilen) neciclice pot forma complecşi cu ioni de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, care pot fi extraşi în solvenţi organici prin formare de perechi de ioni cu contra-anioni adecvaţi. Natura contra-anionului influenţează puternic extractibilitatea unor asemenea complecşi cationici. Pentru extracţia ionilor de metale alcalino-pămîntoase există, însă, numai puţine investigaţii sistematice cu privire la influenţa anionului. În prezentul studiu, autorii au folosit pentru extracţia ionilor de metale alcalino-pămîntoase o moleculă lipofilă, disociabilă de proton, anume 4-(1,1-dimetil-3,3-dimetilbutil)-2,5-dinitrofenol (2,5-dinitro-4-*terţ.*-octilfend, DNP; HL) în combinaţie cu un ligand neutru, de tip agent tensioactiv, conţinînd o catenă de poli(oxietilen), anume polietilenglicol-mono-*p*-nonilfenil-eter (PEGP; cu numărul mediu de grupe oxietilen de 10), în 1,2-dicloretan. S-a constatat că o specie de metal extras conţine cîte o moleculă de DNP deprotonat (L^-), monoanion anorganic şi PEGP. Extractibilitatea complexului metalic urmează ordinea lipofilicităţii ionilor: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ şi $ClO_4^- > SCN^- > I^- > Cl^- > NO_3^-$. Compoziţia complecşilor extraşi, în cazul ionilor de bariu şi stronţiu, este următoarea: metal: PEGP: L^-:X^- = 1:1:1:1. Pe baza rezultatelor experimentale obţinute au fost calculate constantele de extracţie totale, pentru ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Prezentul studiu este, însă, limitat de o măsurătoare spectrofotometrică a concentraţiei ($< 5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}) pentru DNP şi a unei concentraţii similare pentru PEGP.

SAKAI, Y., NAKAMURA, H., TAKAGI, M. şi UENO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 2, febr. 1986, p. 381—384.

E.B.

Prepararea unor dispersii coloidale de cupru protejate de un polimer. Au fost preparate dispersii coloidale de cupru prin reducerea ionilor de cupru (II) în apă, în prezenţa unui polimer protector. Ca agent de reducere s-a folosit tetrahidroborat de sodiu sau hidrazină, iar ca polimer protector s-au testat următorii compuşi: poli(N-vinil-2-pirolidonă), poli(alcool vinilic), poli(metil-vinil-eter), poli (sulfat de potasiu şi vinil), dextrină, amilopectină, metilaminopectină, metilceluloză, etilceluloză, şi (2-hidroxietil)celuloză. Dispersiile obţinute au fost omogene, colorate (în negru sau roşu-brun) şi stabile sub azot la temperatura camerei timp de trei luni. Atomii de cupru din particulele coloidale sînt aranjaţi în mod ordonat, similar ca în cristalele de cupru metalic compact. La un raport molar de 40 între restul monomeric din polimerul protector şi ionul de cupru (II), diametrul mediu al particulelor de cupru, preparate cu tetrahidroborat de sodiu, se situează în domeniul 50—150 Å, în funcţie de natura polimerului protector. Folosind poli(N-vinil-2-pirolidonă) ca polimer protector, s-a constatat că diametrul mediu al particulelor de cupru descreşte cu creşterea raportului molar între polimer şi cupru (II) şi creşte cu creşterea gradului de polimerizare a polimerului. Descreşterea mărimii particulelor cu descreşterea gradului de polimerizare a polimerului protector este asociată cu o acoperire mai rapidă şi eficientă a particulelor de către polimer cu grad de polimerizare mai mic.

HIRAI, H., WAKABAYASHI, H. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 2, febr. 1986, p. 367—372.

E.B.

Recuperarea electrolitică a argintului din soluţii fotografice de fixare cu un electrod în pat fluidizat. Recuperarea electrolitică a metalelor folosind un electrod în pat fluidizat este favorabilă în soluţii diluate; ea este mai eficientă decît cea care foloseşte un electrod în pat fix. Carbonul activ, care prezintă bune caracteristici de adsorbţie fizică şi conductivitate electrică, este însă rareori folosit în recuperarea electrolitică ca material de electrod în pat. În prezenta lucrare, autorii au cercetat recuperarea electrolitică eficientă a argintului din soluţii fotografice de fixare, folosind carbonul activ ca material de electrod în pat fluidizat. Au fost aplicate măsurători de polarizare şi electroliză potenţiostatică pentru stabilirea condiţiilor optime pentru recuperarea electrolitică a argintului, care s-au dovedit a fi: înălţimea patului static — 4 mm; viteza de expansiune a patului — 14%; potenţialul de set iniţial — —0,84 V vs.SEC; durată electrolitică — 3 h. În aceste condiţii, eficienţa curentului a fost circa 75%, concentraţia limită pentru recuperarea argintului

a fost de circa 5 p.p.m. Argintul depus pe carbonul activ în condiţiile optime a fost dizolvat apoi în HNO_3 5 M. Eficienţa recuperării argintului a fost obţinută din raportul între argintul dizolvat (g) şi cel depus (g); ca s-a dovedit a fi în jur de 75%.

SEKINE, I. şi ISHII, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., *59*, nr. 2, febr. 1986, p. 551—556.

E.B.

Sinteza zeoliţilor de tip A şi X din caolin. Pe baza literaturii internaţionale cu privire la zeoliţi, autorii au reprodus sinteza pornind de la caolin a zeoliţilor de tip A şi X. Gradul de cristalinitate, cît şi proprietăţile sale de adsorbţie şi de schimb ionic sînt corespunzătoare aşteptărilor. În cazul zeolitului NaA. de exemplu proprietăţile fizice ale probei obţinute sînt superioare sau chiar uşor superioare celor care caracterizează probele similare importante din alte ţări. Se consideră că sinteza zeolitului menţionat poate fi realizată la scară industrială utilizînd materii prime provenite din ţări socialiste, iar ulterior chiar din rezerve indigene, satisfăcînd astfel necesităţile consumatorilor din R.P.U. (de exemplu ale industriei de sticlă) de material de uscare şi de absorbant.

FEJES, P., HANNUS, I. şi KIRICSI, I., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 2. febr. 1986 p. 47—51.

A.W.

Gazeificarea electrochimică a lignitului în acid fosforic. S-a utilizat o combinare a voltametriei simple şi ciclice, cronopotenţiometriei, cromatografiei de gaz-lichid şi petrografiei pentru a studia electrogazeificarea lignitului în acid fosforic. S-a constatat că prin procesul de electroliză la 150°C se produce CO_2 (conversie aproximativ 40%) şi hidrogen, cu mici cantităţi de CO. care apare din din reacţia termică cît şi cea electrochimică. Electrooxidarea lignitului este un proces mixt al oxidării electrochimice directe şi al oxidării electrocatalizate de Fe(II).

JOHNSON, K. şi VERDET, L., Can. J. Chem., **64**, nr. 2, febr. 1986, p. 419—423.

T.S.

Cercetarea extracţiei paladiului(II) cu ajutorul sulfurii de diheptil din soluţii azotice. S-a cercetat extracţia Pd^{2+} din soluţii apoase de acid azotic cu ajutorul unor sulfuri organice, în soluţie de *n*-dodecan, benzen şi cloroform, în condiţiile unui contact între faze de scurtă durată (5 minute). S-a stabilit că, în aceste condiţii, coeficientul de repartiţie al Pd^{2+} creşte proporţional cu creşterea concentraţiei acidului azotic în faza apoasă. Variaţia naturii solventului duce la creşterea extracţiei Pd^{2+} în ordinea: benzen $\approx$ cloroform $<$ *n*-dodecan, succesiune care concordă cu capacitatea mai mare a benzenului de a solvata atomul de sulf al sulfurilor organice. Au fost puse la punct condiţiile de lucru optime pentru extragerea Pd^{2+}, element care apare frecvent în produsele de regenerare a combustibilului epuizat din centralelel electroatomice.

SCHMIDT, V. S. SOROHOV, N. A. şi NIKITIN, S. D., J. Neorg. Him., **22**, nr. 4, apr. 1986, p. 998—1003.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Structura şi spectrul optic ai $(TMTTF)_2IO_4$. Rolul interacţiunii coulombiene. De cîţiva ani, sărurile de bis(tetrametiltetratiafulveniu, $(TMTTF)_2X$, au început să fie studiate. Toate aceste săruri manifestă caracter metalic în ceea ce priveşte dependenţa de temperatură a rezistivităţii electrice aproape de temperatura camerei. Spectrele optice ale $(TMTTF)_2PF_6$ şi $(TMTTF)_2Br$ nu prezintă un profil de spectru de tip Drude, ci un profil care sugerează localizarea sarcinilor datorită interacţiunii coulombiene. Autorii au găsit o nouă sare de TMTTF, semiconductoare, anume $(TMTTF)_2IO_4$, care are structură izomorfă cu cea a altor săruri de TMTTF. Deşi această sare este un semiconductor, spectrul ei optic este similar cu cel al $(TMTTF)_2PF_6$ metalic arătînd un profil de spectru diferit de tipul Drude, ceea ce sugerează că interacţiunea coulombiană nu poate fi neglijată şi în cazul $(TMTTF)_2PF_6$ metalic şi, în acest caz, integralele de transfer, obţinute pentru $(TMTTF)_2PF_6$ din analiza datelor de reflectanţă folosind modelul Drude, trebuie să fie reexaminate ţinînd seamă de interacţiunea coulombiană. Este descrisă structura caracteristică a TMTTF din $(TMTTF)_2IO_4$ şi estimaţi parametrii benzii modelului Hubbard extins prin analiza spectrului de reflectanţă. Pentru comparaţie a fost măsurat şi interpretat şi spectrul de reflectanţă a $(TMTTF)_2BF_4$. Se conclude că diferenţa între $(TMTTF)_2IO_4$ semiconductor şi alte săruri $(TMTTF)_2X$ există numai în ceea ce priveşte mărimea golului din bandă.

YAKUSHI, K., ARATANI, S., KIKUCHI, K., TAJIMA, H. şi KURODA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 2, febr. 1986, p. 363—366.

E.B.

Sistemele $SnSe-Nd_2Se_3(Pr_2Se_3)$. În timp ce seleniura de staniu, SnSe, este un material cu proprietăţi semiconductoare bine cunoscute, larg utilizat în construcţia aparatelor electronice, seleniurile de neodim şi praseodim sînt materiale încă puţin studiate, deşi deosebit de promiţătoare. Cercetarea sistemelor $SnSe-Nd_2Se_3$ şi $SnSe-Pr_2Se_3$ a permis construirea diagramelor de echilibru corespunzătoare. S-a stabilit că la temperatura de 800°C se formează compusul definit $SnNd_2Se_4$ şi, corespunzător, la 860°C — compusul $SnPr_2Se_4$. Compuşii sintetizaţi prezintă interes în vederea producerii de noi materiale semiconductoare, cu caracteristici speciale.

GURŞUNOV, A. P., GADIROV, V. S. şi MURGUZOV, M. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 4, apr. 1986, p. 587—589.

G.G.

Solubilitatea seleniului în seleniura de plumb. Domeniul de omogenitate a seleniurii de plumb, PbSe, este destul de limitat iar prezenţa Se în compus duce întotdeauna la modificarea caracteristicilor semiconductoare ale PbSe. S-a determinat solubilitatea Se în PbSe în intervalul temperaturilor de 1070—1270 K şi a presiunilor de vapori ale Se_2 de $80-2{,}5\cdot10_4$ Pa. Pe baza datelor experimentale a fost elaborat un model matematic care descrie natura defectelor ce apar în reţeaua cristalină a PbSe.

ZAICIUK, T. V., HARIF, I. L. şi şi KOVTUNENKO, P. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 4, apr. 1986, p. 581—583.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Hidratarea catalitică a nitrililor nesaturaţi la amide nesaturate cu ajutorul dispersiilor de cupru coloidal. Sînt descrise hidratările catalitice ale unor nitrili nesaturaţi (acrilonitril, metacrilonitril, crotononitril) la amidele nesaturate corespunzătoare, la 80°C, folosind drept catalizatori dispersii de cupru coloidal. Aceste dispersii au fost preparate prin reducerea unor săruri de cupru(II) — sulfat, clorură sau acetat — cu tetrahidroborat de sodiu sau hidrazină, în prezenţa unui polimer protector; poli(N-vinil-2-pirolidonă), poli(alcool vinilic), metilaminopectină, metilceluloză, etilceluloză, (2-hidroxieti)celuloză. Dispersiile astfel obţinute manifestă activităţi catalitice superioare celor ale precipitatelor preparate prin reducerea sărurilor de cupru(II) cu tetrahidroborat de sodiu în absenţă de polimer. Selectivitatea pentru amide nesaturate este 100% şi nu s-a constatat formarea unui subprodus. Catalizele selective de către dispersii sînt asociate, probabil, absenţei sau prezenţei minime a unor defecte de reţea, care suprimă reacţii nedorite. Activitatea catalitică creşte uniform cu creşterea cantităţii de poli(N-vinil-2-pirolidonă) pînă la un raport molar de 20 între restul monomeric din polimer şi ionul de cupru(II), după care are loc saturare, ceea ce se atribuie creşterii ariei suprafeţei particulelor de cupru datorită descreşterii mărimii particulelor. La un raport molar de 40, activitatea catalitică variază cu gradul de polimerizare a poli(N-vinil-2-pirolidonei) atingînd un maxim cînd valoarea gradului de polimerizare este 1440. Şi aceasta constatare este atribuită creşterii ariei suprafeţei particulelor. Activităţile catalitice ale dispersiilor de cupru coloidal sînt de asemenea dependente de mărimea interacţiunilor între polimeri şi particulele de cupru coloidal. Interacţiunile mai puternice reduc activităţile catalitice prin

suprimarea competitivă a interacţiunilor nitrililor nesaturaţi cu particulele de cupru. Mărimea interacţiunilor între poli(N-vinil-2-pirolidonă) şi particulele de metal coloidal creşte cu descreşterea gradului de polimerizare a polimerului.

HIRAI, H., WAKABAYASHI, H. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 2, febr. 1986, p. 545—550.

E.B.

Studiul prin difracţie de raze X al flexibilităţii heterociclului în 3,1-benzoxazin-2-one şi 3,1-benzoxazin-2-tione saturate şi parţial saturate. Structura cristalină a compuşilor din titlu a fost determinată de autori prin difracţie de raze Röntgen. Cristalele de 1 (*cis*-4a,5,8,8a-tetrahidro-4H-3,1-benzoxazin-2(1 H)-onă) sînt monoclinice, cu grupa spaţială $P2_1/n$, cu $a = 11,266(2)$, $b = 9,638(1)$, $c = 7,500(1)$ Å, $\beta = 109,16(1)°$, $Z = 4$, $D_c = 1,323$ g cm^{-3}. Cristalele lui 2 (*cis*-4a,5,8,8a-tetrahidro-4H-3,1-benzoxazin-2(1 H)-tionă) sînt de asemenea monoclinice, cu grupa spaţială $P2_1/n$, cu $a = 7,681(1)$, $b = 10,007(1)$, $c = 11,207(1)$ Å, $\beta = 106,06(1)°$, $Z = 4$, $D_c = 1,358$ g cm^{-3}. Cristalele lui 3 (*cis*-4a,5,6,7,8,8a-hexahidro-4-H-3,1-benzoxazin-2(1)H-tionă sînt ortorombice, cu grupa spaţială Pbca, cu $a = 11,862(8)$, $b = 15,751(8)$, $c = 18,375(8)$ Å, $Z = 16$, $D_c = 1,325$ g cm^{-3}. Structura determinată prin metoda directă a fost rafinată, în cazul lui 1, prin utilizarea reflexiei 1343, pînă la valoarea $R = 0,037$. Aceleaşi date sînt, în cazul lui 2, respectiv 3: $R = 0,038$ pentru reflexia 1605, respectiv $R = 0,042$ pentru reflexia 2595. Conformaţia heterociclurilor s-a studiat prin comparaţie cu 1-metil-*cis*-4a,5,6,7,8,8a-hexahidro-4H-3,1-benzoxazin-2(1 H)-tiona (4) înrudită. Flexibilitatea derivaţilor 2-oxo- şi 2-tioxo de 1,3-oxazine condensate cu diverse carbocicluri este cît se poate de limitată. Ciclul prezintă în mod invariabil o conformaţie apropiată de anvelopa ^5E, uşor deformată spre conformaţia semi-scaun $^5H_6$, ceea ce provine probabil de la proprietăţile interne ale ciclurilor 1,3-oxazinice, cum este, de exemplu legătura endo C(2)-O destul de scurtă, etc.

ARGAY, GY., KÁLMÁN, Á., KAPOR, A., STÁJER, G. şi BERNÁTH, G. Magy. Kém. Folyóirat, 92, nr. 2. febr. 1986, p. 80—85.

A.W.

Sinteza 1,3-oxazinelor 2-iminosubstituite stereoizomere cu schelet condensat. Din *cis*- şi *trans*-2-(amino-metil)-1-ciclopentanol şi -1-ciclohexanol, precum şi din derivaţii lor N-metilici autorii au preparat cu fenilizotiocianattiocarbamide (1a-d, 2a-d), iar cu fenilizocianat, carbamide (3a-d, 4a-d). Tratarea compuşilor 1 şi 2 cu iodură de metil, iar apoi cu alcalii a furnizat, cu excepţia derivaţilor *cis*-N-metilici, 2-(fenil-imino)-1,3-oxazine (5a, c, 6a-d). Faptul remarcabil că închiderea ciclului *trans*-2-aminometil-1-ciclopentanolilor furnizează 1,3-heterocicluri *trans*, cu schelet condensat, sugerează presupunerea că derivaţii *trans*-1,2-disubstituiţi-1,3-difuncţionali cu schelet ciclopentanic suferă o închidere de ciclu în acele cazuri cînd se formează 1,3-heterocicluri cu sistem de legătură delocalizată. *Cis*-carbamidele 3a-d au dat cu clorura de tionil produse de eliminare, iar izomerii *trans* 4 corespunzători au furnizat prin inversiune *cis*-oxazinele 5. Potrivit studiilor spectroscopice de RMN cu ^1H şi ^{13}C, în izomerii *cis*-5a-d predomină conformerii „O-in" (grupa metilenică a heterociclului este ecuatorială, în timp ce atomul de oxigen este axial), iar toate 2-fenil-imino-1,3-oxazinele 3-nesubstituite există în mod dominant sub forma tautomeră omogenă, cu legătura exo C=N

FÜLÖP, F., BERNATH, G. şi SOHÁR, p., Magy. Kém. Folyöirat, 92, nr. 3 mart. 1986, p. 123—130

A.W.

Sintezele unor binaftalene. Se descriu sintezele derivaţilor de binaftalenă cu scopul special de a lega două unităţi de neftalenă într-un mod asimetric. Se formează 1,2'-binaftalene într-o reacţie dintre 2,3-diclor-1,4-naftochinonă şi 1- sau 2-naftol, dar reacţia poate merge mai departe la chinone pentaciclice. Unele metoxinaftalene au fost tratate cu oxitriclorură de vanadiu spre a da derivaţii binaftalenici corespunzători. Se descriu, de asemenea, unele sinteze ale binaftalenelor asimetric substituite din 2-naftol şi analogul său metoxilat.

BAJT, C., MADJA, Z., POLANC, S., TISLER, M. şi KOLLER, I. Croat. Chem. Acta, 58, nr. 4, 6 mart. 1986 p. 745—755 (1985).

A. W.

Conjugarea ciclică în porfină. Articolul constă din trei părţi. În partea A se examinează conjugarea ciclică în porfină şi unii compuşi înrudiţi. Se arată că regula Huckel $(4m + 2)$ nu este respectată, astfel încît conjugarea în ambele cicluri cu 16, 17, 18, 19 şi 20 membri cauzează stabilizarea sistemului de electron α al porfinei. În partea B se fac unele comentarii asupra metodei de energie de rezonanţă topologică şi asupra utilizării ei la porfină. În partea C se compară cele patru metode existente pentru calculul efectului conjugării ciclice asupra stabilităţii sistemelor de electroni şi se scoate în evidenţă relaţia lor mutuală.

GUTMAN, I., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 4, 6 mert. 1986, p. 359—369 (1985)

A.W.

Vitamina C şi radicalii săi: Tautomerie, structura electronică şi proprietăţi. Se trec în revistă pe scurt importanţa biologică şi activitatea acidului ascorbic. şi a radicalilor săi. Se prezintă, cu unele detalii, calculele de mecanică cuantică efectuate asupra acestor compuşi remarcabili. Se acordă o atenţie deosebită trăsăturilor structurale şi electronice oferite de schemele semiempirice MINDO/3 şi MNDO. Folosind metoda sarcinii auto-consistente (SCC-MO), sînt prevăzute spectrele ESCA ale tautomerilor acidului ascorbic. S-a constatat că radicalul anionic este mai stabil decît fiecare din cei patru tautomeri AA. Aceasta prezintă importanţă datorită faptului că, proprietatea biologic protectoare neobişnuită a ascorbatului faţă de degradarea radicalului liber este legată de cele mai multe ori cu stabilitatea radicalului său. Sursele stabilităţii mărite a radicalului anionic sînt analizate prin tehnica repartiţiei de energie.

ECKERT-MAKSIĆ, M., BISCHOF, P. şi MAKSIĆ, Z. B., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 4, 6 mart. 1986, p. 407—426 (1985).

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la transferul de masă gaz-lichid în reactoare cu agitare cu catalizator suspendat. În timp ce la reacţiile gaz-lichid (reacţii în două faze) există o serie de informaţii sigure cu privire la clasificarea proceselor şi fixarea domeniilor de aplicare a modelelor stabilite, pentru reacţiile gaz-lichid cu catalizator suspendat (reacţii în trei faze) se cunosc numai puţine indicaţii folosibile pentru caracterizarea proceselor şi aplicarea relaţiilor de calcul. La reacţiile catalitice în trei faze se porneşte, în general, de la premiza că reacţia chimică nu influenţează parametrii transferului de masă. Consecinţa acestei concepţii este faptul că parametrii transferului de masă pot fi obţinuţi din măsurători de absorbţie, fără reacţie chimică. În comparaţie cu reacţiile gaz-lichid, pure, la întroducerea unui catalizator fix apar cîteva caracteristici: o etapă suplimentară de transfer de masă lichid-catalizator; desfăşurarea reacţiei pe catalizator solid şi nu în fază lichidă; structuri speciale ale relaţiilor pentru viteze de reacţie; influenţa particulelor de solid (catalizator) asupra comportării la coalescenţă a bulelor, respectiv asupra interfeţei fazelor; prezenţa regimului de reacţii lente. Aplicabilitatea acestei concepţii este discutată în articol de exemplul hidrogenării în fază lichidă a butindiolului. Vitezele de transfer de masă au fost studiate fără şi cu reacţie, folosind în acest scop un reactor cu agitate de laborator. Este prezentată şi discutată dependenţa valorii coeficienţilor de transfer de masă de temperatură, compoziţia mediului de reacţie, concentraţia catalizatorului şi turaţia agitatorului. S-a constatat buna aplicabilitate a modelului propus pentru o reacţie lentă pentru descrierea sistemului de reacţie ales.

GEIKE, R., PRÖTER, J. şi TUREK, F., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 4. apr. 1986, p. 147—150.

E.B.

Intensificarea unor operaţii unitare prin mi loace chimice. Se analizează posibilităţile de intensificare a proceselor de transport al lichidelor, de separare a lichidelor şi solidelor, precum şi de schimb termic, pe calea introducerii în sistem a unor adaosuri chimice, în general în cantităţi foarte mici (p.p.m.). Într-o serie de operaţii unitare, ca de exemplu în procesele de separare lichid-solid, procedeul

se dovedeşte deosebit de eficient, adaosurile practicate făcînd parte din categoria coagulanţilor sau a floculanţilor. În procesele de transport a lichidelor, adaosurile modifică parametrii reologici ai sistemelor, iar în procesele de schimb termic — gradul de umectare al suprafeţelor de contact şi temperatura de condensare a vaporilor.

NARANIECKI, B., Chemik (R.P.P.), **38**, nr. 11—12, noiem.—dec. 1985 p. 271—274.

G.G.

Metodă rapidă pentru calculul curbei de străpungere a adsorberelor de purificare a gazelor. La adsorberele cu umplutură solidă, servind pentru purificarea gazelor, de o importanţă fundamentală este nu numai cunoaşterea momentului de străpungere a componentei de separat, ci, eventual, şi a întregii curbe de străpungere. În cazul cînd, la purificatoarele de gaze (aer) servind pentru protecţia mediului ambiant, concentraţia componentei de contaminare se situează într-un domeniu restrîns, în cadrul acestuia se poate presupune o izotermă lineară şi o funcţionare cvasiizotermă. Pentru cazul curgerii gen piston, autorii au elaborat un model fenomenologic, care conţine doi parametri de determinat: un coeficient fenomenologic de transfer de componentă şi o constantă de echilibru. Autorii au demonstrat că aceştia pot fi determinaţi cu uşurinţă din aşanumita curbă de străpungere totală. Soluţia modelului matematic obţinut se poate da sub forma unei serii infinite, care, după o oarecare transformare, poate fi calculată fără greutate la un calculator pentru uzul inginerilor. Dacă ridicarea curbei de străpungere totală s-a făcut pe aceleaşi granule şi în aceleaşi condiţii de curgere, ca cele utilizate şi în instalaţia industrială, modelul permite şi ridicarea la scară. Validitatea modelului a fost demonstrată de autori prin teste efectuate pe sistemul cărbune activ/benzen/aer.

MOHILLA, R., ARGYELÁN, J. şi SZOLCSANYI, P., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 2, febr. 1986 p. 55—60.

A.W.

Uscarea continuă cu microunde, sub vid a produselor sensibile la temperatură. Procedeul cu microunde şi vid reprezintă un interesant compromis între sistemele clasice de uscare şi uscarea prin congelare (liofilizare). Autorul prezintă succint fenomenele fizice, fizico-chimice şi biologice, care au loc în cursul uscării, scoţînd în evidenţă că orice substanţă umedă poate fi considerată un sistem bifazic compus din apă şi materialul uscat care o absoarbe. Separarea acestor faze necesită un aport minim de energie servind la învingerea forţelor de adeziune dintre apă şi substanţa supusă uscării. Aceste forţe de adeziune sînt foarte variabile, depinzînd mult de conţinutul de apă, dar si de natura substanţei. Procedeul de uscare continuă în vid, prin microundere prezintă un progres important, căci energia microundelor străbate vidul şi se transformă în căldură numai atunci cînd este absorbită de produsul ce urmează a fi încălzit. În articol se prezintă diferitele domenii de microunde cuprinse între 300 MHz şi 300 GHz. Frecvenţa necesară uscării este de 2450 MHz ± 50 MHz, reprezentînd astfel o energie mult prea mică pentru expulsarea unui electron dintr-o moleculă. Datorită costului relativ ridicat al microundelor, acestea pot fi utilizate cel mai avantajos acolo unde transferul de căldură este cel mai dificil, adică la conţinuturi mici de apă şi la uscarea în vid. Procedeul continuu de uscare sub vid, cu microunde, se poate utiliza atît pentru concentrate cu un conţinut ridicat de material uscat, cît şi pentru produse individuale. Uscarea sub vid la temperaturi coborîte şi controlate a concentratelor garantează un produs uscat de o calitate egală sau chiar superioară, în comparaţie cu uscarea prin congelare. Totodată, costurile sînt mult mai scăzute.

MEISEL, N., Chem. Ind., **109**, (XXXVIII), nr. 3, mart. 1986, p. 150—152.

A.W.

Metode experimentale pentru cercetarea unor reactoare catalitice pentru trei faze. I. Reactoare de laborator lipsite de gradient. Cu cît un proces de reacţie este mai complicat, cu atît este mai mare volumul cercetărilor experimentale necesare pe scară de laborator, respectiv pe scară pilot. Sub aspectul modelării matematice a procesului, există totdeauna o corelaţie între parametrii procesului, respectiv ai reactorului, structura modelului matematic şi experimentările necesare. Modelul matematic al reactorului pentru trei faze se bazează pe cinetica de reacţie, procesele de transport şi hidrodinamică. În lucrare se face o sistematizare şi o caracterizare din punctul de vedere al ingineriei de reacţie a diferitelor reactoare de laborator cu privire la aplicabilitatea studiului proceselor parţiale ale reacţiilor catalitice în trei faze. Studiul a fost efectuat pe baza datelor de literatură şi a rezultatelor experimentale ale autorilor. Pentru stabilirea cineticii de reacţie, fără efecte de transfer perturbante, s-a dovedit avantajos reactorul cu catalizator suspendat şi amestecare totală. În cazul eliminării cît mai înaintate a gradienţilor de temperatură şi de concentraţie în reactor şi al folosirii de catalizatori cu granulaţie mare, într-un strat, s-au dovedit eficace reactoarele diferenţiale cu circuit. Sînt prezentate diferite tipuri de reactoare diferenţiale cu circuit.

II. Reactor cu stropire. Pentru stabilirea unei cinetici de proces efective şi verificarea cineticii determinate în alte reactoare de laborator lipsite de gradient, precum şi pentru cercetarea proceselor parţiale ale transferului de masă şi de căldură şi a hidraulicii se folosesc reactoare cu stropire. În lumina acestor aspecte sînt analizaţi următorii factori: transferul de masă gaz-lichid, transferul de masă lichid-catalizator, umezirea catalizatorului, retenţia lichidului, dispersia axială şi repartiţia lichidului.
Lucrarea are 80 de referinţe bibliografice.

TUREK, F., GEIKE, R., LANGE, R. şi HANIKA, J., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 2, febr. p. 54—57, nr. 3, mart. 1986, p. 110—114.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Cercetări pentru producerea tiosulfatului de sodiu cristalin într-o instalaţie industrială experimentală. Se dau rezultatele cercetărilor pentru obţinerea tiosulfatului de sodiu cristalin într-o instalaţie cu o capacitate de 75 kg/h $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$. Tehnologia s-a realizat aplicînd procedeul sulfit în flux continuu. În vederea obţinerii unor viteze de reacţie ridicate, procesul de sinteză s-a realizat folosind o suspensie proaspătă de sulfit de sodiu, soluţie 18% Na_2S_2, soluţie 1% bromură de dodecilpiridiniu şi un exces permanent de sulf în masa de reacţie. Randamentul de utilizare a sulfului în proces era de 94,2%, a sulfitului de sodiu — 93,2%. Produsul finit avea un conţinut de 99,52—99,98% $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$.

KACZMAREK, T., DYLEWSKI, R., KOLOMYJEC, B. şi JURKIEWICZ, J., Przem. Chem., **64**, nr. 12, dec. 1985, p. 593—596.

G.G.

Obţinerea aluminatului de magneziu din soluţii de aluminat de sodiu şi săruri de magneziu. Producerea industrială a aluminatului de magneziu, $MgAl_2O_4$, a devenit o problemă actuală în decursul ultimilor ani, datorită caracteristicilor deosebit de valoroase ale acestui produs (temperatură ridicată de topire, duritate, capacitate de sinterizare, ş.a.). În vederea îmbunătăţirii tehnologiei actuale de fabricare, autorii au cercetat procedeul de obţinere a aluminatului de magneziu din soluţii concentrate de aluminat de sodiu, clorură de magneziu şi clorură de aluminiu. Precipitarea hidroxidului mixt $Mg(OH)_2 \cdot 2\,Al(OH)_3$ are loc în condiţii optime la temperatura de 80°C, sub agitare, timp de 30 minute. Precipitatul, după spălare, se calcinează la 1200°C, timp de două ore. Procedeul de coprecipitare propus asigură obţinerea unui produs cu caracteristici superioare.

GALIMOV, G. G., SELIVERSTVOV, N. F., RIABIN, V. A., JITKOVA, T. N., BERG, N. A., KALITINA, L. N., LEONTIEVA, I. A. şi SAVCENKO, I. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, *22*, nr. 4, apr. 1986, p. 640—644.

G.G.

Îndepărtarea impurităţii de protoxid de azot din gaze nobile. Într-o comunicare anterioară autorii, au arătat că principala impuritate din xenonul fabricat în R.P.U. este protoxidul de azot. Pentru îndepăr-

tarea acestuia, autorii propun o metodă, ce utilizează o instalaţie existentă, în care se realizează descompunerea protoxidului de azot. Pentru a corespunde scopului urmărit, instalaţia trebuie modificată în sensul că, în locul descompunerii termice a N_2O, acesta trebuie redus cu hidrogen. Autorii fundamentează propunerea lor, efectuînd determinări cinetice ale descompunerii termice, respectiv ale reducerii cu H_2 a N_2O, ajungînd la concluzia că, prima are o energie de activare de 204 ± 10 kJ/mol, faţă de 34 ± 5 kJ/mol în cazul reacţiei $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$. Modificarea instalaţiei este uşor realizabilă, ea devenind astfel indicată şi pentru reducerea la cîteva p.p.m. a nivelului de impurificare, chiar pornind de la nivelul maxim.

LIESZKOVSZKY, L. şi BOROSSAY, J., Magy. Kém. Folyóirat, 92, nr. 1, ian. 1986, p. 41—44.

A.W.

Studiul interacţiunii hidroxidului de aluminiu polimeric cu fluoruri. S-au efectuat investigaţii asupra interacţiunii dintre hidroxidul de aluminiu polimeric, Al_p, cu fluorură, în scopul optimizării condiţiilor de eliminare a acesteia din apele reziduale de la fabricarea aluminiului. Rezultatele acestor studii dovedesc că natura produselor formate între Al_p şi ionii fluorură depinde de *p*H, concentraţia iniţială a fluorurilor şi raportul concentraţiilor molare ale ionilor fluor/aluminiu (r_F). Sub influenţa Al_p şi în absenţa ionilor care pot produce interferenţe, ionii de fluorură pot fi precipitaţi ca $Al_{13}(OH)_{29}F_{10}$, utilizînd un raport $(r_F) = 0{,}7$ şi $4 < pH \leqslant 7$. La $(r_F) > 1$, Al_p se disociază şi ionii fluorură care precipită sub formă de criolit; concentraţia ionilor fluorură reziduali este controlată prin marea lor solubilitate.

PARTHASARATHY, N., BUFFLE, J. şi HAERDI, W., Can. J. Chem., 64, nr. 1, ian. 1986, p. 24—29.

T.S.

Regenerarea adsorbanţilor la presiuni joase. Se prezintă procedeele aplicate în prezent pe plan mondial pentru regenerarea cărbunilor activi şi a sitelor moleculare. Se propun trei metode proprii de desorbţie a amoniacului: din cărbunii activi, din site moleculare de tipul 4A şi 13X, precum şi din clorură de calciu anhidră. Metodele cercetate au fost experimentate într-o aparatură de joasă presiune, folosind drept gaz purtător azotul. Se dau diagramele de desorbţie din care rezultă că procedeul propus se caracterizează prin rezultate bune.

HAJDUK, J., Chemik — (R.P.P.), *38*, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 284—288.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ MEDICAMENTE

LACURI ŞI VOPSELE

Obţinerea metanolului din gaz de sinteză. Procedeul conceput pentru producerea etanolului necesar ca adaos pentru ridicarea cifrei octanice a benzinelor în locul compuşilor cu plumb cuprinde două instalaţii principale: de producere a metanolului şi, respectiv, a etanolului. Instalaţia de metanol are configuraţia uzuală cu deosebirea că nu este necesar ca puritatea produsului să fie ca pentru obţinerea acidului acetic. Secţia de obţinere a etanolului poate fi împărţită în cinci instalaţii: reformarea gazului cu metanol la gaz de sinteză, instalaţia de separare a gazelor, combinarea oxidului de carbon cu metanol, pentru producerea acidului acetic de puritate redusă, hidrogenarea acidului acetic la metanol şi instalaţia de deshidratare a etanolului.

WINTER, C. L., Hydroc. Process., 65, nr. 4, 1986, p. 71—73.

T.S.

Recircularea compuşilor arsenului în producţia 2-aminoantrachinonei şi 2,6-diaminoantrachinonei. 2-Aminoantrachinona (AA) şi 2,6-diaminoantrachinona (DAA) constituie importante produse intermediare în producţia coloranţilor de cuvă. Producţia industrială de AA şi DAA ridică probleme dificile, legate de tratarea apelor reziduale care conţin cantităţi considerabile de arsen. În vederea denocivizării producţiei şi a recirculării arsenului, a fost elaborată o tehnologie originală, bazată pe oxidarea soluţiilor rezultate după precipitarea AA şi DAA cu o soluţie de 33% H_2O_2, urmată de refolosirea compuşilor arsenului în tehnologia de fabricare a coloranţilor. Tehnologia propusă s-a dovedit eficientă atît din punctul de vedere al reducerii poluării, cît şi prin îmbunătăţirea randamentelor în producţia de coloranţi.

KRULIS, J., KROUPA, J. şi YALA, Y., Chem. Prům., *36/60*, n . 2, febr. 1986, p. 85—88.

G.G.

Extracţia lichid-lichid în producţia acizilor sulfonici aromatici. S-a cercetat extracţia prin procedeul lichid-lichid a următorilor acizi sulfonici aromatici: acid 3-nitrobenzensulfonic; acid benzen-1,3-disulfonic; acid 1-nitronaftalen-3,6,8-trisulfonic. Separarea s-a făcut din produsele de reacţie rezultate din sulfonarea hidrocarburilor aromatice corespunzătoare. Drept agenţi de extracţie lichizi s-au utilizat tri-*n*-octilamina şi trialchilamina. Procedeul s-a dovedit eficient, atît pentru separarea acizilor din produsele de reacţie, cît şi pentru purificarea apelor reziduale impurificate cu acizi aromatici

KROUPA, J. şi ČERNY A., Chem. Prům, 36/60, nr. 2, febr. 1986, p. 89—92.

G.G.

Pregătirea prin liofilizare a griseofulvinei. În vederea studierii posibilităţii de îmbunătăţire a solubilităţii substanţelor farmaceutice greu solubile şi a vitezei acesteia, s-a analizat în ce măsură, prin liofilizare, se micronizează griseofulvina. Testările s-au efectuat cu sau fără adăugarea de manitol care adesea se utilizează în uscarea prin congelare ce formează un înveliş protector. Prin uscarea prin congelare a soluţiilor de griseofulvină, respectiv a amestecurilor de griseofulvină cu manitol, în dioxan sau dioxan/apă (1+1), s-au putut obţine forme farmaceutice de griseofulvină cu viteze de solubilizare foarte mari. Proprietăţile fizice ale liofilizatelor sînt determinate de viteza de îngheţare care are loc înaintea liofilizării. Îngheţarea prin şoc, prin introducere de azot lichid, a condus la obţinerea griseofulvinei în formă parţial amorfă. Aceasta s-a transformat foarte repede în forma cristalină. Proprietăţi variabile s-au constatat în cazul liofilizatelor griseofulvină—manitol (10%) care îngheaţă lent (—35°C). Acestea, după depozitare timp de 12 luni, s-au dovedit foarte stabile fizic. O concluzie importantă constă în faptul că răcirea lentă (—35°C) a dat un produs optim. Produsul cristalin foarte fin, stabil, uscat prin congelare, nu a ridicat nici o problemă privind umiditatea.

VON FRÖMMING, H. K., GROTE, U., LANGE, A. şi HOSEMANN, R. Die Pharm. Ind., 48, nr. 3, mar. 1986, p. 283—291.

M.M.

Cercetarea posibilităţii de utilizare a celulozelor microcristaline în condiţionarea de comprimate de fenobarbital. Utilizînd o combinaţie de Avicel PH 101 şi amidon de porumb a fost posibil să se obţină comprimate cu o bună rezistenţă mecanică şi cu un scurt timp de dezagregare; totuşi, dizolvarea substanţei active din aceste comprimate a fost satisfăcătoare. Măsura deformării plastice la Avicel PH 101 este determinată de mărimea presiunii de comprimare utilizată. Avantajul pe care-l prezintă constă în rezistenţa mecanică a comprimatelor. În acelaşi timp prezintă şi dezavantajul unei perioade lungi de dezagregare şi a unei eliberări lente a substanţei active. Avicel PH 101 permite menţinerea rezistenţei la rupere a comprimatului şi în cazul utilizării altor materiale auxiliare cum sînt lactoza şi amidonul. Între viteza de dizolvare a fenobarbitalului şi rezistenţa de rupere a comprimatelor s-a constatat o relaţie, de asemenea s-a observat o regresie liniară între rezistenţa la rupere a comprimatelor şi forţa de comprimare aplicată. Rezultatele au demonstrat că rezistenţa la rupere a particulelor de Avicel, deformate de influenţa forţei de comprimare, nu este suficient de mare pentru ca tabletele să se poată descompună în părţile lor componente şi pentru a pune în libertate substanţa activă, în scurt timp.

VON SZABÓ — RÉVÉSZ, P., PETÖ, K. şi PINTYE,—HODI, K, Die Pharm. Ind. 48, nr. 3, mart. 1986, p. 289—291.

M.M.

Efectul factorilor de condiționare asupra caracteristicilor de dizolvare, în vitro, ale capsulelor de fenitoină sodică. Pentru această determinare s-au folosit excipienți utilizați pe scară largă, cum sînt lactoza, amidonul de porumb, sulfatul de calciu dihidrat și sulfatul de sodiu în concentrații de 5%, 50% și în proporție 1:2 (medicament: aditiv). Ca lubrifiant s-a utilizat un amestec de stearat-talc. S-a observat că lactoza și amidonul de porumb în concentrație de 50% au îmbunătățit viteza de dizolvare, în vitro, a capsulelor de fenitoină sodică, în timp ce în cazul utilizării de sulfat de calciu și sulfat de sodiu viteza de eliberare a fost mai scăzută. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul folosirii de lactoză în proporție de 50%, neobservîndu-se un efect însemnat asupra profilului dizolvării în cazul unei proporții mai scăzute de lactoză; dar lactoza în proporție de 1:2 a afectat invers dizolvarea medicamentului. Rezultate similare s-au obținut și în cazul folosirii de amidon de porumb; totuși, acesta adăugat în proporție de 1:2, nu a determinat scăderea dizolvării capsulelor-mostră. În vederea scăderii hidroscopicității substanței active cu aceleași formule de fabricație s-au condiționat forme cilindrice și s-au introdus în capsule. Comparîndu-se vitezele de dizolvare a acestor forme cu cele anterioare s-a constatat că forma cilindrică dată amestecului de pulbere a avut un efect asupra dizolvării în vitro a fenitoinei sodice. Numai formele cilindrice conținînd sulfat de calciu și sulfat de sodiu au îmbunătățit viteza de eliberare a substanței active din capsule, comparativ cu capsulele conținînd pulberea ca atare.

ARI-ULUBELEN, A., AKBUGA, J., ALPMEN-BAYRAKTAR și GÜLHAN, S., Pharm. Ind., **48**, nr. 4, apr. 1986, p. 393—395.

M.M.

Executarea amestecării asupra stratului fluidizat pentru un sistem multicomponent. În vederea evaluării amestecării unui sistem multicomponent, prin fluidizare, investigarea amestecării unui astfel de sistem în malaxoare convenționale Turbula și Revolvo — cubic, constituie o necesitate. Pentru evaluarea omogenității amestecării s-a utilizat un index de amestecare DS/OA bazat pe specificații standard. Rezultatele obținute au sugerat că omogenitatea optimă este atinsă la 27—30 min, în Turbula, în timp ce malaxorul cubic, este, în special, înclinat către separare și indexul de amestecare nu se aseamănă unitar la nici un timp. Pe baza diferenței de densitate și a diametrului particulei, pentru diferite componente incluse, sistemul utilizat este clasificat ca un sistem „Jetsam — rich". Se prezintă exemple de amestecuri obținute prin fluidizare, la patru viteze diferite ale aerului. Se indică o viteză minimă a aerului de 15 m^3/h. Dacă întregul strat devine uniform amestecat după 60 s, se indică o amestecare la o viteză a aerului de 50 m^3/h. Adăugarea unei substanțe care creează o peliculă sub formă de film (Aerosil 200), în proporție de 1% greutate, s-a constatat că îmbunătățește procesul de amestecare mai bine decît în cazul adăugării de stearat de magneziu/talc în proporție de 3%, în greutate. Dar cele mai bune rezultate se obțin însă în cazul includerii de acid stearic, în proporție de 1% în greutate. Materialele auxiliare s-a constatat că au afectat atît amestecarea cît și caracteristicile de separare.

EL GINDY, N. A., SAMAHA, M. W. și MARADNY, H. A., Pharm. Ind. **48**, nr. 4, apr. 1986, p. 403—407.

M.M.

O metodă pentru determinarea forțelor de adeziune a liantului pentru granulare și soluțiile de acoperire a comprimatelor în cursul uscării acestora. Se descrie o nouă aparatură pentru măsurarea schimbărilor dintre soluțiile de liant și suprafața solidelor. Mici probe de liant sau soluții de acoperire sînt plasate între două ponsoane alternative. În intervale de 10 s forțele de adeziune sînt determinate între cele două ponsoane alternative, în timp ce soluțiile de probă devin progresiv mai uscate și în final solide. În tehnica de adeziune se calculează forța de adeziune sau de liere ca expresie a adeziunii dintre masa de liant și suprafețele solide, după ecuația: $B = \frac{p}{A}$ în care p = forța de rupere, în kg, și A = suprafața liantă, în cm^2. Aceste forțe de adeziune sau de liere depind de foarte mulți factori: o umectare totală și uniformă a suprafeței de aderare cu soluția liantă respectiv, masa liantă; de măsura în care au pătruns gaz și aer în stratul de liant — din care cauză puterea de adeziune scade; de o tensiune mică în interiorul masei liante după transformarea fizico-chimică a liantului. Masele de liant uscate sau care au suferit o reacție chimică pot prezenta o tendință de conglomerare mică. Toate aceste determinări privind puterea de adeziune, practicate în tehnica liaților, nu informează în ce fel se modifică, respectiv se măresc, puterea de liere sau adeziune în decursul transformării lor. În tehnologia farmaceutică, încercările de găsire a unei legături între puterea de liere, respectiv calitatea granulelor agregate sau a comprimatelor presate și viscozitatea soluției de liant, au dat rezultate parțial satisfăcătoare. Se apreciază că aparatura propusă de autori constituie un progres în această direcție.

VON MASSOUD, A. și BAUER, H. K., Pharm. Ind., **48**, nr. 4, apr. 1986, p. 399—407.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Prelucrarea unor distilate medii de țiței hidrorafinate, cu conținuturi mici de n-alcani, după procedeul Parex. Inițial, procedeul Parex a fost dezvoltat și proiectat pentru materii prime cu un conținut de *n*-alcani de cel puțin 18—20%. Deși concepția de bază a procesului a fost menținută în esență, folosirea unor fracțiuni petroliere cu altă compoziție, mai ales în ceea ce privește conținutul de *n*-alcani, mult mai mic, a condus la anumite modificări. În articol a fost studiată influența unor conținuturi mici de *n*-alcani din fracțiuni de ulei Diesel asupra obținerii de *n*-alcani după procedeul Parex. S-au urmărit acțiunile conținutului modificat de *n*-alcani, respectiv a presiunii parțiale de *n*-alcani, din faza de adsorbție, asupra următorilor parametri caracteristici ai procesului: capacitatea de străpungere a sitei moleculare; lungimea zonei de transfer de masă în umplutura de sită moleculară; conținuturile de *n*-alcani ale produselor separate din proces (denormalizat, desorbat). Capacitatea de străpungere și lungimea zonei de transfer de masă au fost calculate din curbele de străpungere. S-a lucrat cu site moleculare de tip NaCa5A, într-o stație pilot. S-a constatat că un conținut de *n*-alcani de pînză la 7,0% masice din materia primă nu modifică capacitatea de străpungere și lungimea zonei de transfer de masă din sita moleculară, dar la fracțiuni de ulei Diesel cu conținuturi mai mici de *n*-alcani, se înrăutățește puritatea acestor hidrocarburi. Din rezultatele obținute în stația pilot se pot trage concluzii pentru prelucrarea unor distilate medii de țiței hidrorafinate, cu conținuturi mici de *n*-alcani, în instalații industriale proiectate pentru materii prime cu conținuturi mai mari de *n*-alcani.

SPINDLER, H., NITZSCHE, R., ERMISCHER, W. și SEIDEL, G., Chem-Tech. (Leipzig), **38**, nr. 4, apr. 1986, p. 161—163.

E.B.

Hidrotratarea uleiului lubrifiant uzat. Hidrotratarea moderată este calea de punere în valoare a uleiurilor lubrifiante uzate. Cele mai multe dintre tehnologiile utilizate prevăd două etape: distilarea uleiului uzat pe un evaporator pelicular și hidrotratarea uleiului distilat în două reactoare în serie, cu catalizator în strat fix. Primul reactor conține un material cu suprafață specifică mare (γ-alumină) și are rolul de a proteja catalizatorul de hidrotratare, ce este plasat în al doilea reactor. Prin hidrotratare se îmbunătățește culoarea produsului și se reduce nivelul conținutului în compuși cu halogen, sulf, oxigen și azot.

BHAN, O. K., TAI, W. P. și BRINKMAN, D. W., Hydroc. Process., **65**, nr. 4, apr. 1986, p. 67—68.

T.S.

DIVERSE

Polimeri care conduc electricitatea. Oxidarea electrochimică a compușilor heterociclici aromatici, ca tiofenul, pirolul și indolul, și unele hidrocarburi policiclice, ca azulenele, fluorenele și pirenul, produc polimeri conducă-

ori de electricitate cu conductivităţi de la 10^{-5} la 10 S/cm. Prezenţa substituenţilor afectează conductivitatea electrică a acestor filme şi de asemenea, activitatea lor electrică În plus, în funcţie de substituenţi, poate să apară fie electropolimerizarea acestor compuşi fie formarea unor produse solubile. Importanţa relativă a acestor mecanisme depinde de stabilitatea cationului radicalic intermediar. Aceste efecte au fost studiate cu ajutorul metodei orbitalilor moleculari INDO.

WALTMAN, R. J., şi BARGON, F., Can. J. Chem., 64, nr. 1, ian. 1986, p. 76—95.

T.S.

Utilizarea proceselor de imobilizare la degradarea biologică a fenolilor cloruraţi. S-a izolat o tulpină de bacterii. *Alcaligenes sp. A 7—2*, care degradează fenolii cloruraţi pe calea ortoscindării, eliminarea Cl^- avînd loc numai după desfacerea ciclului. Autorii articolului au studiat, efectul imobilizării asupra comportării fiziologice a microorganismelor, şi au testat posibilitatea utilizării metodei de imobilizare în practică. Ca substanţă model pentru degradare a servit mai întîi 4-clorfenolul, iar mai tîrziu 2- şi 3-clorfenolii. S-a constatat că imobilizarea bacteriilor prin înglobare în alginat de Ca exercită o acţiune protectoare asupra lor, făcîndu-le apte să tolereze substanţe toxice în concentraţii mai mari şi să le degradeze. Datorită manipulării uşoare, imobilizatele pot fi utilizate în repetate rînduri, performanţele de degradare putînd fi mărite considerabil. Cele mai bune rezultate la degradare se realizează în procedeul continuu. Însă, stabilitatea redusă a alginatului de calciu la concentraţii ionice ridicate face problematică utilizarea lui pentru tratamentul apelor reziduale. Granulele de argilă expandate reprezintă un suport mai stabil. În proces continuu s-au putut realiza, în fermentoare cu umplutură, debite de degradare de pînă la 300 μmoli/l/h pentru 4-clorfenol, de 100 μmoli/l/h pentru 2-clorfenol şi de 60 μmoli/l/h pentru 3-clorfenol.

WESTMEIER, F. şi REHM, H. J., Chem. Ind., 109, (XXXVIII), nr. 3. mart. 1986, p. 158—160.

A.W.

Producţia de medicamente prin biosinteză microbiană şi biotransformare. I Se examinează stadiul actual al producţiilor biotehnologice de antibiotice, vitamine, steroizi, alcaloizi, aminoacizi şi enzime de uz farmaceutic, combinate cu noi dezvoltări în prepararea de factori de sînge, inhibitori de enzime hormoni şi peptide fiziologic active şi posibilitatea de utilizare în viitor a anticorpilor monodonali. Se prezintă structura chimică pe clase a principalelor antibiotice obţinute în ultimii ani, apreciindu-se că, deşi noile structuri β-lactamul au creat premizele unor promiţătoare dezvoltări, principalul interes îl prezintă penicilinele semisintetice şi în special cefalosporinele semisintetice. Aceste produse au fost obţinute de la produsele de hidroliză ale acidului 6-amino-penicilanic şi respectiv, ale acidului 7-amino-cefalosporanic Diferitele părţi de acid pe care le posedă au determinat creşterea stabilităţii lor faţă de ß-lactamază, un spectru larg de activitate şi uneori o mai mare activitate antipseudomonală. Celulele imobilizate sau enzimele sînt utilizate cu succes în industrie pentru hidroliza penicilinelor la acidul 6-amino-penicilanic. Dacă procedeele din a doua etapă pentru desfacerea cefalosporinei C prin oxidarea grupării D-amino a catenei laterale de acid D-amino-adipic, urmată de hidroliza grupării glutaril rezultată prin două enzime diferite, pot fi stabilite, prepararea chimică curentă a acidului 7-amino-cefalosporanic poate fi înlocuită în viitor, printr-un proces enzimatic similar. Recent s-au anunţat noi procese de obţinere a vitaminelor prin fermentaţie bazate pe: o iradiere cu fungi; utilizarea de *Erwinia herbicola* care produce acidul 2,5-diceto-D-gluconic din glucoză (în cazul vitaminei C) sau de steroli în concentraţie de peste 10% în greutate de drojdie uscată (în cazul vitaminei D). Metoda modernă de inginerie genetică prin sinteza chimică a ADN recombinat a permis prepararea de importanţi proteohormoni şi peptide fiziologic active, în microorganisme. Dezvoltarea de anticorpi monoclonali, de asemenea, va conduce la obţinerea de noi produse, în viitor.

KIESLICH, K., Arzneim. Forsch./Drug. Res. 36, nr. 4, apr. 1986, p. 774—778.

M.M.

Evaluarea schimbărilor în structura chimică a vitaminei K (K-trombil) datorită γ-radiosterilizării. În vederea sterilizării materialelor care nu pot fi sterilizate prin căldură, s-a studiat aplicarea radiosterilizării cu radiaţii γ asupra unor fiole conţinînd 50 mg/ml de vitamină K. S-a analizat comparativ trei grupuri de fiole: nesterilizate, sterilizate prin tindalizare şi sterilizate cu radiaţii γ. Probele iradiate pentru fiecare nivel de doză împreună cu cele tindalizate şi probele neiradiate au fost testate în vederea investigării menţinerii proprietăţilor vitaminei sub efectul radiaţiilor γ, prin următoarele tehnici: numărarea organismelor vii înainte de iradiere; testări de sterilitate şi pirogenitate; testări şi determinări fizico-chimice; determinări biologice. Datorită tehnicii de radiosterilizare creşterea valorii *p*H-ului s-a observat că atinge maximum datorită unui nivel al dozei înregistrat, de 50 KGy. Ceea ce se poate datora formării de produse acide dezvoltate prin radioliza soluţiei de vitamină. În fiolele iradiate la 50 KGy s-au observat depozite fine, ce s-au dovedit a fi insolubile în solvenţi care sînt în mod obişnuit miscibili cu soluţia de vitamină. Concentraţia în vitamină K s-a determinat spectrofotometric în UV, constatîndu-se că, în cazul probelor iradiate cu 10 şi 15 KGy, nu se înregistrează modificări ale spectrului UV faţă de cele obţinute în cazul celorlalte două tipuri de probe, oarecare schimbări intervenind numai la nivele de radiaţii mai mari (50 KGy). De asemenea, s-a studiat influenţa radiaţiilor γ asupra vitaminei K, prin cromatografie în strat subţire, polarografie şi pe cale biologică. Pe baza rezultatelor obţinute se poate aprecia că nivelul de sterilizare de 10 KGy poate fi utilizat, cu siguranţă, pentru radiosterilizarea vitaminei K, fără pierderi apreciabile ale activităţii sale biologice sau schimbare a caracteristicilor chimice.

OSSMAN, A.R.E., ROUSHDY, H. M.; SAFWAT, H. M. şi El ENANY A. H., Pharm. Ind., **48**, nr. 4, apr. 1986, p. 395—399.

M.M.

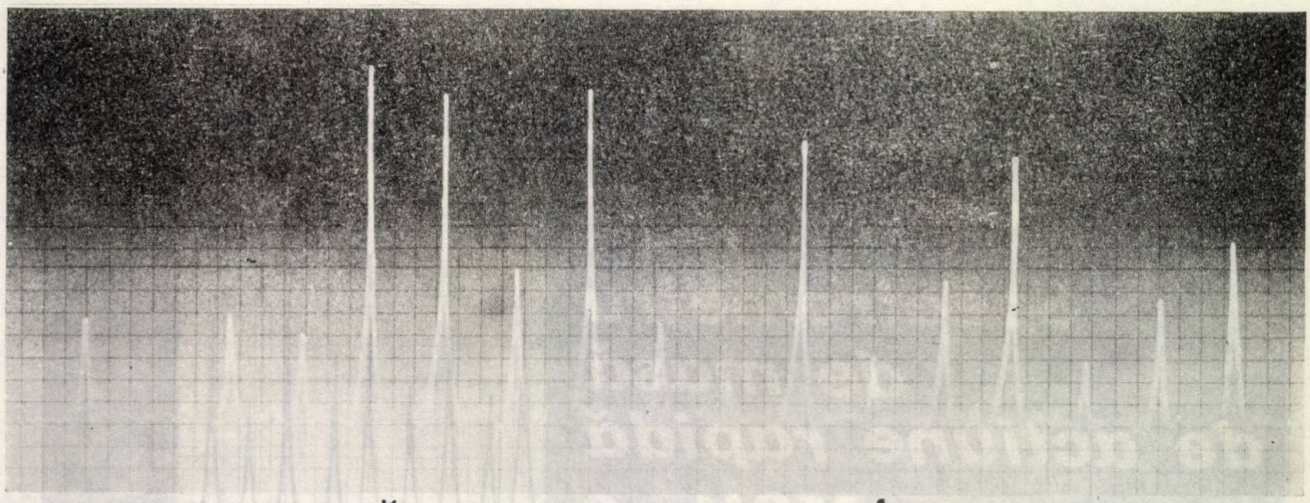
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 — 29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

MUZEUL DE ISTORIE A FARMACIEI 1883



ANALIZA CALITATIVĂ A GAZELOR REZIDUALE ÎN SISTEMELE VACUUM

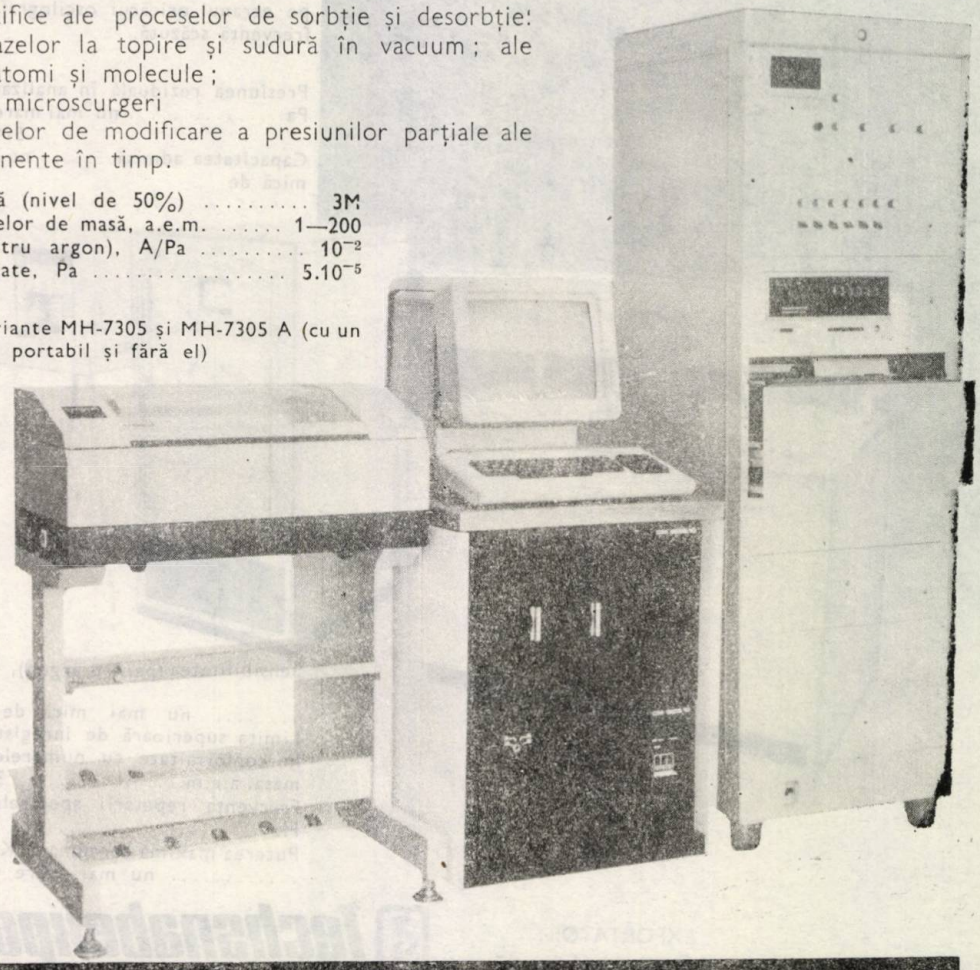
SPECTROMETRU DE MASĂ MH-7305

se folosește pentru :

— cercetările științifice ale proceselor de sorbție și desorbție: ale eliminării gazelor la topire și sudură în vacuum ; ale fascicolelor de atomi și molecule ;
— descoperirea de microscurgeri
— studierea proceselor de modificare a presiunilor parțiale ale anumitor componente în timp.

Capacitatea admisă (nivel de 50%)	3M
Diapazonul numerelor de masă, a.e.m.	1—200
Sensibilitatea (pentru argon), A/Pa	10^{-2}
Prag de sensibilitate, Pa	5.10^{-5}

Se livrează în 2 variante MH-7305 și MH-7305 A (cu un complex de calcul portabil și fără el)



EXPORTATOR :
Centrala Unională

Techsnabexport

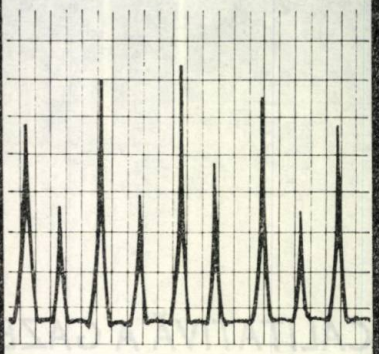
URSS 121200 Moscova
Piața Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon : 244-32-85
Telex : 411328 TSE SU

ANALIZA PROCESELOR GAZODINAMICE

Spectrometru de masă de acțiune rapidă MSH—6

Se folosește pentru:

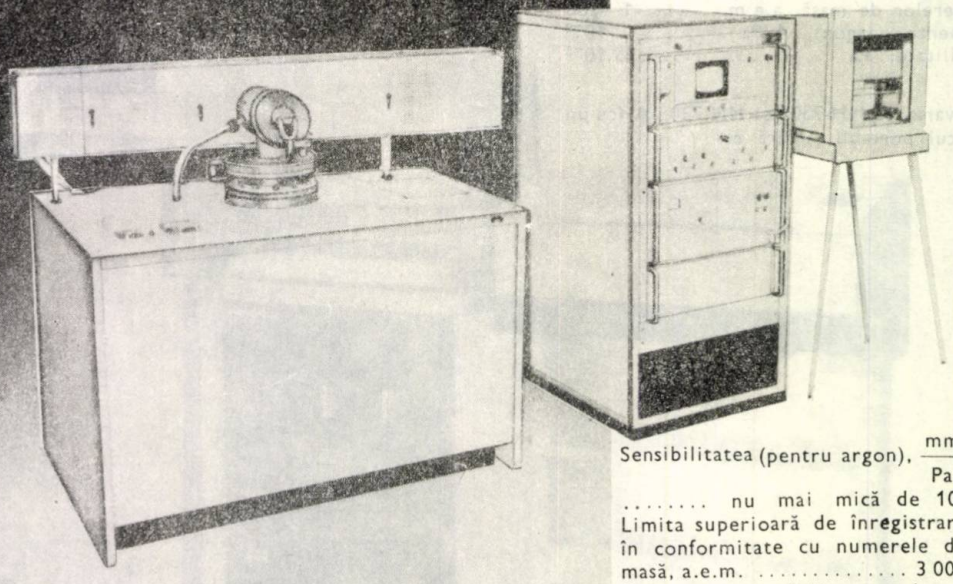
cercetarea fenomenelor de sorbție și catalitice în sistemele dinamice vacuum



Înregistrarea spectrelor maselor se realizează cu ajutorul unui transformator stroboscopic pe banda unui potențiometru automatic sau pe ecranul oricărui oscilograf de frecvență scăzută.

Presiunea reziduală în analizator, Pa ..... nu mai mare de $5 \cdot 10^{-5}$

Capacitatea admisă ..... nu mai mică de 350



Sensibilitatea (pentru argon), $\frac{mm}{Pa}$ ..... nu mai mică de 10^7

Limita superioară de înregistrare în conformitate cu numerele de masă, a.e.m. 3 000

Frecvența repetării spectrelor, Hz 3000

Puterea maximă consumată, Kw .. .. nu mai mare de 4

EXPORTATOR:
Centrala Unională

Techsnabexport

URSS 121200 Moscova
Piața Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon: 244-32-85
Telex: 411328 TSE SU

KOROBON®

KOROBON® este un grafit electrotehnic ce nu poate lipsi din instalațiile cu o inaltă rezistență față de coroziune, pentru stăpinirea mediilor agresive în procesele de schimb de materie și de căldură din instalațiile

industriei chimice,

petrochimice,

industriei farmaceutice,

industria sticlei și

industria fibrelor sintetice

De ani de zile incercat, sigur în exploatare, economic în funcționare

KOROBON-Schimbător de căldură cu manta de oțel

se pretează în mod special pentru presiuni de lucru de 0,6 pînă la 1 MPa;

suprafața de schimb de căldură pînă la 80 m²;

admis cu certificat de recepție drept rezervor sub presiune;

pentru incălzire, răcire, vaporizarea și condensarea mediilor corozive și amestecurilor de medii.

Mai departe din oferta noastră fac parte:

schimbătoare de căldură cu plăci;

schimbător de căldură în bloc;

schimbător de căldură imersibil precum și

construcții speciale pentru anumite domenii de exploatare.

KOROBON-părți constructive pentru coloane NW (∅ nominal) 150 pînă la NW (∅ nominal) 600

Părțile noastre constructive pentru coloane sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.

Corespunzător scopului de folosire are loc o combinație completă de coloane pentru:

absorbție;

distilare și

epurarea gazelor.

Exportatori
Chemieanlagen Export-Import
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR–1055 Berlin, Storkower Straße 120

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD
Deutsche Demokratische Republik

Informații obțineți de la
Botschaft der DDR in der SRR
Handelspolitische Abteilung
Sektor Anlagen und Ausrüstungen des
Schwermaschinen- und Chemieanlagenbaues
Bukarest/SRR
Dumbrava Roșie Nr. 4
Telefon: 11 39 90, 11 26 66 Telex: 11328

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1987

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C. — Administraţia: Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET
- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

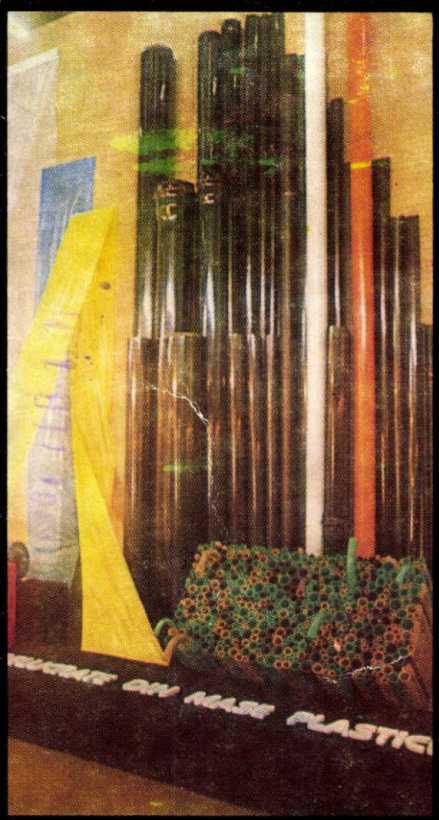
Exporter:

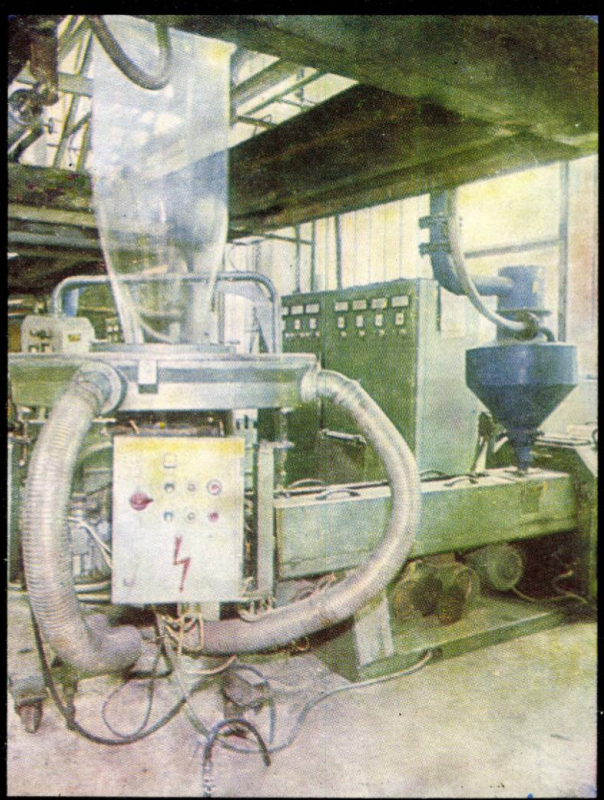
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS
- POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS
- POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS
- POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS





DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1–74; BUCHAREST–ROMANIA

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

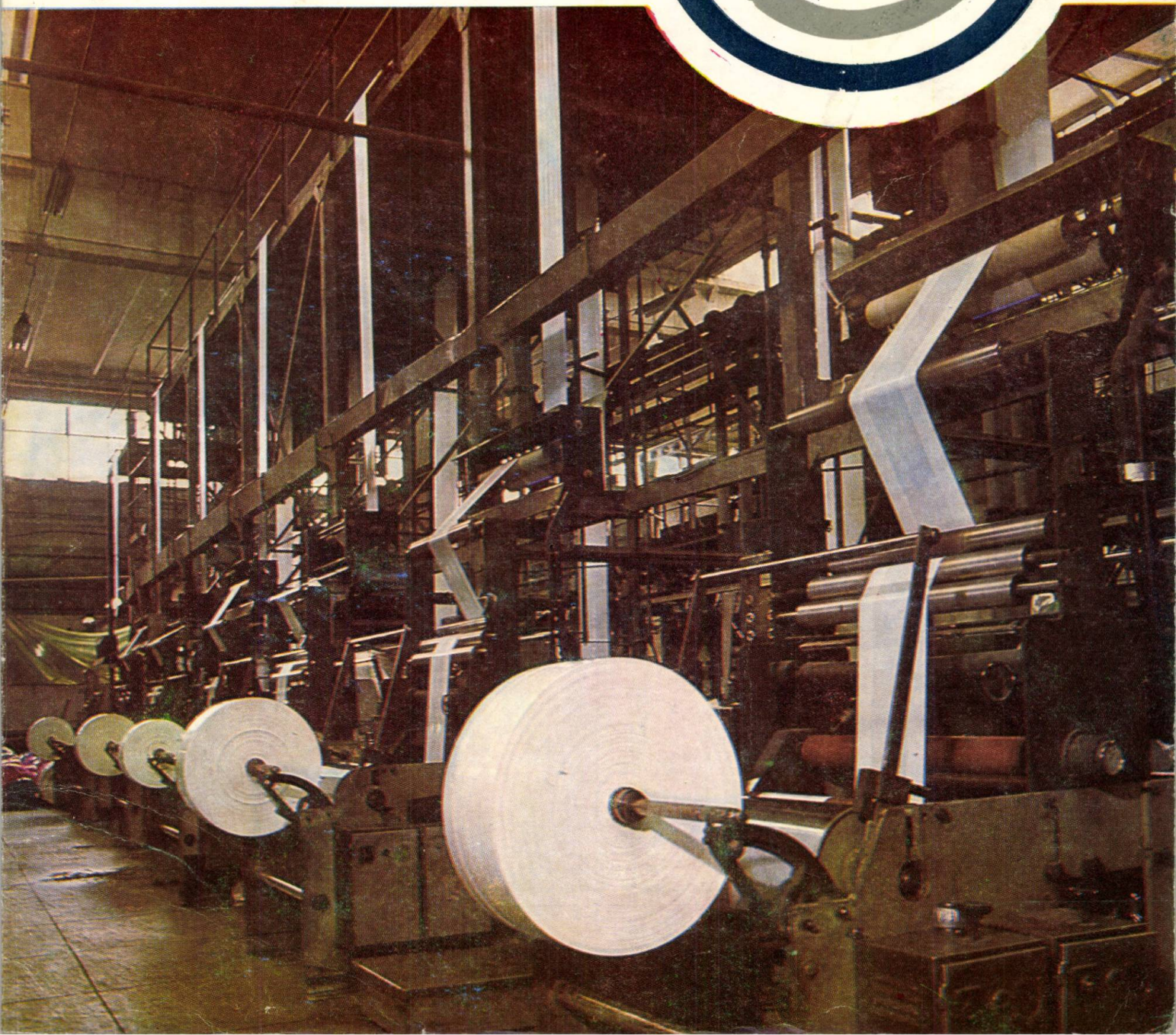
Vergébat

R 1987 FEB 0 2

REFERAL

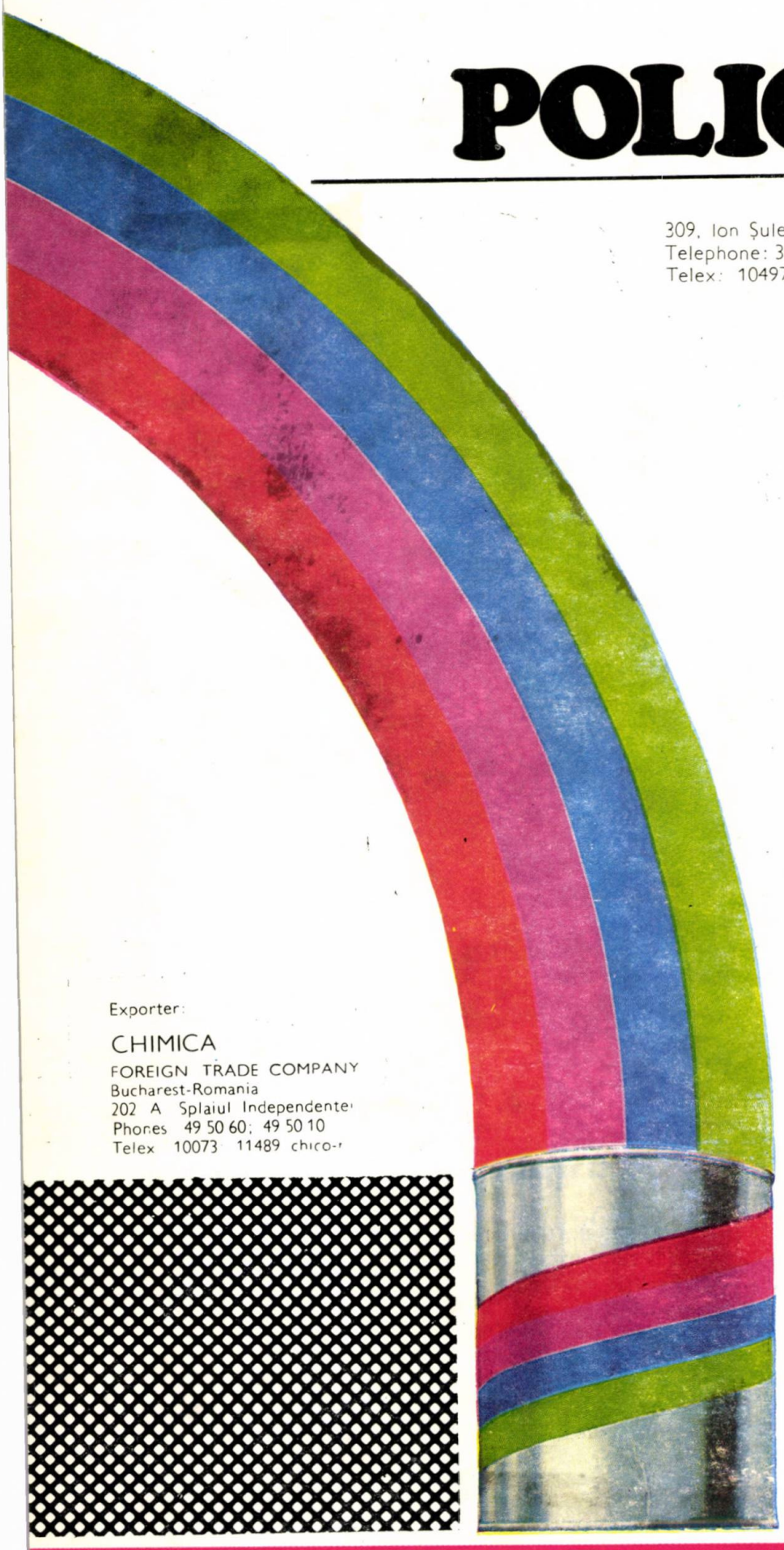
octombrie 1986
vol. 37 pag. 845—940
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (10) 845—940 (1986)

10



POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for:

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex 10073 11489 chico-r

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

octombrie 1986
vol. 37, pag. 841 — 936
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (10) 841 — 936 (1986)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

M. IOVU, A. CRISTEA, M. IQBAL, D. CIMPOAE şi R. HUBERT
N,N'-bis(aminoacetil)benzidine 845

N. BÎLBĂ, K. G. WEN, V. ABABI şi N. NAUM
Izomerizarea xilenilor pe catalizatori zeolitici. II. Izomerizarea *o*-xilenului pe zeoliţi de tip Y, mordenit şi ZSM-5 850

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU şi C. BUDEANU
Sinteza unor azotiperite cu suport de esteri ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic 855

M. GIURGINCA, G. IVAN, A. MEGHEA şi A. T. BALABAN
Comportarea termică a unor nitrozoderivaţi aromatici în matrice de elastomer. Spectre în IR, UV-VIZ şi RES 860

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. A. CHIRVASE, D. DOBRESCU şi F. MACOVEI
Conducerea on — line a proceselor de biosinteză. I. Achiziţie de date şi identificare de proces pe calculatorul SPOT-80 865

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, N. FOCA, V. ROTARU, I. MIHAI, A. TOFAN şi A. CECAL 869
Studiul fosfogipsului rezultat din procesul de fabricare a acidului fosforic

M. BELCU şi E. PINCOVSCHI
Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene. IV. Influenţa parametrilor tehnologici asupra funcţionării optime a reactoarelor pentru sinteza amoniacului 873

A. WOINAROSCHY
Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. II. Testarea teoretică şi experimentală a modelului 879

P. VASILESCU şi D. BĂDICA
Tehnici experimentale de măsurare a grosimii filmelor lichide continue 889

V. COSMA şi E. HOPÎRTEAN
Elaborarea electrodului de Cu^{2+}— selectiv. II. Selectivitatea şi răspunsul electrodului la agenţi complexanţi 896

F. KORMOS şi G. KATAY
Senzor potenţiometric pe bază de film de SnO_2, utilizabil în analiza oţelurilor speciale 902

G. A. MATEESCU şi C. D. MATEESCU
Influenţa adaosurilor de aliere asupra comportării la polarizare a plumbului 906

SCURTE COMUNICĂRI

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, L. FEY şi E. BANGA
Sinteza pentifilinului 912

C. SÂRBU şi C. MĂRUŢOIU
Cromatografie pe strat subţire cu fluorescenţă pe bază de amestec de luminofori. III. Separarea şi detecţia unor 1,4-benzodiazepine 913

Biotehnologie 925 ● Brevete 859, 864, 872. 888, 914, 919 ● Cronică 844 ● Documentare 927 ● Noutăţi pe meridiane 915 ● Recenzii 878, 895, 905, 935, 936

Coperta: Întreprinderea de Prelucrare Mase Plastice — Buzău

CONTENTS

M. IOVU, A. CRISTEA, M. IQBAL, D. CIMPOAE, R. HUBERT
N,N'-bis(aminoacetyl)benzidines 845

N. BÎLBĂ, K. G. WEN, V. ABABI, N. NAUM
Isomerization of Xylenes on Zeolitic Catalysts. II. Isomerization of *o*-Xylene on Zeolites of the Y, Mordenite and ZSM-5 Type 850

V. SUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU
Synthesis of Some Nitrogen Yperites with a Carier Made of Esters of the Asparagic N-(*p*-aminobenzoyl)-L-Acid 855

M. GIURGINCA, G. IVAN, A. MEGHEA, A. T. BALABAN
Thermal Behaviour of Some Aromatic Nitrosoderivative in Elastomer Matrix. IR, UV-VIZ and RES Spectra 860

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. A. CHIRVASE, D. DOBRESCU, F. MACOVEI
On-Line Leading of the Biosynthesis Processes. I. Data Collection and Process Identification on the Spot-80 Computer 865

T. GOLGOȚIU, I. ROȘCA, N. FOCA, V. ROTARU, I. MIHAI, A. TOFAN, A. CECAL
Study of Phosphoplaster Obtained in the Manufacturing Process of the Phosphatic Acid 869

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Improvement of the Adiabatic Reactors for the Heterogeneous Catalytic Processes. IV. Influence of the Technological Parameters on the Optimal Functioning of the Reactors for the Synthesis of Ammonia 873

A. WOINAROSCHI
New Model for the Dynamic Simulation of the Rectification Processes. II. Theoretical Experimental Testing of the Model 879

P. VASILESCU, D. BĂDICĂ
Experimental Measuring Tests of the Thickness of the Continuous Liquid Films 889

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN
Manufacturing of the Selective Cu^{2+} Elecrode. II. Selectivity and Response of the Electrode to the Complexing Agents 896

F. KORMOS, G. KATAY
Potentiometric Sensor Based on SnO_2 Films Used in the Analysis of Special Steels 902

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU
Influence of the Alloying Addition on the Lead Bias Behaviour 906

BRIEF REPORTS

E. CADIȘ, A. V. GHEORGHE, L. FEY, E. BANGA
Synthesis of Pentiphilline 912

C. SÂRBU, C. MĂRUȚOIU
Thin Layer Chromatography with Fluorescence Based on Luminophores Mixture. III. Separation and Detection of Some 1,4-Benzodiazepines 913

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Plastics Processing Enterprise — Buzău

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, А. КРИСТЯ, М. ИКБАЛЬ Д. ЧИМПОАЕ, Р. ХУБЕРТ
И,И'-бис(аминоацетил)бензидины 845

Н. БЫЛЬБЭ, К. Г. ВАН, В. АБАБИ, Н. НАУМ
Изомеризация ксилолов на цеолитных катализаторах II. Изомеризация о-ксилола на цеолитах типа V, морденита и ZSM-5 850

В. ШУНЕЛЬ, К. ЧУГУРЯНУ, К. БУДЯНУ
Синтез некоторых азотиперитов, привитых на эфирах N-(п-аминобензоил)-L-аспарагиновой кислоты 855

М. ДЖУРДЖИНКА, Г. ИВАН А. МЕГЯ, А. Т. БАЛАБАН
Термическое поведение некоторых ароматических нитрозопроизводных в эластомерной матрице. ИК, УФ-вид. и ЭПР спектры 860

И. ДУМИТРАКЕ, Р. ДЖУРКЭ, Ф. МУНТЯНУ, М. Д. КАРАМИХАЙ, Е. МАРИКА, А. А. КИРВАСЕ, Д. ДОБРЕСКУ, Ф. МАКОВЕЙ
Управление он-лайн процессами биосинтеза. I. Накопление данных и идентификация процесса на калькуляторе Спот-80 865

А. ГОЛЬГОЦИУ, И. РОШКА, Н. ФОКА, В. РОТАРУ, И. МИХАЙ, А. ТОФАН, А. ЧЕКАЛЬ
Изучение фосфогипса, образующегося в процессе производства фосфорной кислоты 869

М. БЕЛЬКУ. Е. ПИНКОВСКИ
Оптимизация адиабатических реакторов для гетерогенных каталитических процессов. IV. Влияние технологических параметров на оптимальную работу реакторов синтеза аммиака 873

А. ВОЙНАРОСКИ
Новая модель динамического симулирования процессов ректификации. II. Теоретическая и экспериментальная проверка модели 879

П. ВАСИЛЕСКУ, Д. БЭДИКЭ
Экспериментальные методы измерения толщины непрерывных жидких пленок 889

В. КОСМА, Е. ХОПЫРТЯН
Разработка селективного Cu^{2+} электрода. II. Селективность и ответ электрода на комплексующие агенты 896

Ф. КОРМОС, Г. КАТАЙ
Потенциометрический сензор на основе пленки SnO_2, применяемый при анализе специальных сталей 902

Г. А. МАТЕЕСКУ, К. Д. МАТЕЕСКУ
Влияние легирующих добавок на поведение свинца при поляризации 906

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. КАДИШЬ, А. В. ГЕОРГЕ, Л. ФЕЙ, Е. БАНГА
Синтез пентифилина 912

К. СЫРБУ, К. МЭРУЦОЮ
Тонкослойная хроматография с флюоресценцией на основе смеси люминофоров. III. Разделение и детекция некоторых 1,4-бензодиазепинов 913

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Предприятие переработки масспластов — Бузэу

INHALT

M. IOVU, A. CRISTEA, M. IQBAL, D. CIMPOAE, R. HUBERT
N,N'-Bis(aminoacetyl)benzidine 845

N. BÎLBĂ, K .G. WEN, V. ABABI, N. NAUM
Isomerisierung der Xilole auf Zeolithkatalysatoren. II. Isomerisierung des *o*-Xilols auf Zeolithen vom Y-, Mordenith- und ZSM-5 -Typ 850

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU
Synthese einiger Azotyperite mit einer Unterlage von N-(*p*-Aminobenzoyl)-L-asparaginsäureestern 885

M. GIURGINCA, G. IVAN, A. MEGHEA, A. T. BALABAN
Das thermische Verhalten einiger aromatischer Nitrozoderivate in der Elastomermatrix. IR-, UV — VIZ- und RES-Spektren 860

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, M. D. CARAMIHAI, E. MARICA, A. A. CHIRVASE, D. DOBRESCU, F. MACOVEI
On-line-Führung der Biosyntheseprozesse. I. Datensammlung und Prozessidentifizierung mit dem Rechner Spot-80 865

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, N. FOCA, V. ROTARU, I. MIHAI, A. TOFAN A. CECAL
Untersuchung des von der Herstellung der Phosphorsäure anfallenden Phosphogypses 869

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Optimierung der adiabaten Reaktoren für die heterogenen katalytischen Prozesse. IV. Einfluss der Verfahrensparameter auf den optimalen Betrieb der Reaktoren für die Ammoniaksynthese 873

A. WOINAROSCHI
Ein neues Modell für die dynamische Simulation der Rektifizierungsprozesse. II. Theoretische und experimentelle Prüfung des Modells 879

P. VASILESCU, D. BĂDICĂ
Experimentelle Verfahren zur Messung der Dicke der kontinuierlichen flüssigen Filmen 889

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN
Herstellung der selektiven Cu^{2+} -Elektrode. II. Selektivität und Antwort der Elektrode auf die komplexierenden Agentien 896

F. KORMOS, G. KATAY
Potentiometrischer Fühler auf Basis vom SnO_2-Film mit Anwendung bei der Analyse der speziellen Stähle

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU
Einfluss der Legierungszusätze auf das Polarisationsverhalten des Bleis 906

KURZBERICHTE

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, L. FEY, E. BANGA
Synthese des Pentifilins 912

O. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU
Dünnschichtchromatographie mit Fluoreszenz auf Basis von Luminophorenmischung. III. Trennung und Detektion einiger 1,4-Benzodiazepine 913

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Das Unternehmen für die Verarbeitung der Kunststoffe — Buzău

SOMMAIRE

M. IOVU, A. CRISTEA, M. IQBAL, D. CIMPOAE, R. HUBERT
N,N'-*bis*(aminoacétyl)benzydines 845

N. BÎLBĂ, K. G. WEN, V. ABABI, N. NAUM
Isomérisation des xylènes sur catalyseurs zéolytiques. II. Isomérisation de l'*o*-xylène sur zéolythes de type Y, mordenite et ZSM-5 850

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU
Synthèse de quelques azotypérites à support d'esthers de l'acide N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagique 885

M. GIURGINCA, G. IVAN, A. MEGHEA, A. T. BALABAN
Comportement thermique de quelques nitrosodérivés aromatiques en matrice d'élastomère. Spectres en IR, UV—VIZ et RES 860

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, M. D. CARAMIHAI E. MARICA, A. A. CHIRVASE, D. DOBRESCU, F. MACOVEI
Conduite on-line des processus de biosynthèse. I. Acquisition des données et identification du processus sur le calculateur Spot-80 865

T. GOLGOŢIU, I. ROŞCA, N. FOCA, V. ROTARU, I. MIHAI A. TOFAN, A. CECAL
Etude du phospogypse résulté du processus de fabrication de l'acide phosphorique 869

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Optimisation des réacteurs adiabatiques pour processus catalytiques hétérogènes. IV. Influence des paramètres technologiques sur le fonctionnement optimal des réacteurs pour la synthèse de l'ammoniaque 873

A. WOINAROSCHI
Un nouveau modèle pour simulation dynamique des processus de rectification. II. Essai théorique et experimentale du modèle 879

P. VASILESCU, D. BĂDICĂ
Techniques expérimentales de mesure de l'épaisseur des films liquids continus 889

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN
Elaboration de l'électrode Cu^{2+} sélective. II. Sélectivité et réponse de l'électrode aux agents complexants 896

F. KORMOS, G. KATAY
Sensor potentiométrique à base de film de SnO_2, utilisable dans l'analyse des aciers spéciaux

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU
Influence des additions d'alliage sur le comportement à la polarisation du plomb 906

BRÈVES COMMUNICATIONS

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, L. FEY, E. BANGA
Synthèse du pentiphyline 912

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU
Chromatographie à couche mince à fluorescence à base de mélange de luminophores. III. Séparation et détection de quelques 1,4-benzodiazépines 913

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
COUVERTURE: Entreprise d'Usinaje des Matières Plastiques — Buzău

Sub deviza „comerț — cooperare — dezvoltare — pace"

TÎRGUL INTERNAȚIONAL BUCUREȘTI „TIB'86"

- În perioada 18—26 octombrie, Capitala a găzduit cea de-a XII-ediție a TIB
- La tradiționala manifestare economică au fost prezente peste 500 de firme din 36 de țări; cu pavilioane oficiale au participat 28 de țări
- Țara noastră a prezentat o variată gamă de produse de înalt nivel tehnic, produse ce se exportă pe toate meridianele globului

Cea de-a XII-a ediție a Tîrgului Internațional București, „TIB'86" amplă și prestigioasă manifestare economică internațională care s-a desfășurat în acest an între 18 și 26 octombrie în complexul expozițional din Piața Scînteii, a prilejuit un nou și important moment de afirmare a produselor românești, pe piața internațională.

De la o ediție la alta, tîrgul și-a cîștigat un recunoscut prestigiu internațional demonstrat atît prin participarea, de la un an la altul tot mai numeroasă, prin calitatea și performanțele produselor expuse, cît și prin amploarea tranzacțiilor comerciale încheiate de firmele românești și străine prezente la TIB.

Preocupările susținute ale miilor de colective muncitorești de pe întreg cuprinsul patriei în direcția modernizării, perfecționării tehnologiilor și produselor, pentru introducerea rapidă și generalizată a celor mai mari cuceriri ale științei românești în practica producției curente sînt strălucit confirmate și în cadrul actualei ediții a TIB regăsindu-se în gama extrem de variată și complexă a ofertei românești.

O prezență distinctă remarcabilă, în cadrul Tîrgului Internațional București, o reprezintă și în acest an „Salonul Internațional al chimiei". Ampla participare a industriei chimice și petrochimice românești la noul salon internațional oferă imaginea grăitoare a potențialului atins de două dintre cele mai dinamice ramuri ale economiei naționale.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice și petrochimice mai ales în ultimele două decenii, are la bază o concepție științifică elaborată, o strategie al cărei promotor este secretarul general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, care a indicat și a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a celor mai avansate cuceriri ale științei în sfera producției materiale. La inițiativa și sub directa sa îndrumare, în această perioadă au fost construite și modernizate pe baza unor fonduri de investiții mari, numeroase capacități de producție, astfel încît, în prezent, chimia și petrochimia dispun de o solidă bază tehnică și materială de producție.

În procesul dezvoltării economico-sociale a țării, al modernizării structurilor economice, industria chimică și petrochimică ocupă un loc de frunte, atît prin volumul producției, cît și prin rolul pe care îl are în valorificarea superioară a unor însemnate resurse de materii prime și materiale. La dezvoltarea industriei chimice și petrochimice, la procesul de modernizare a producției și de creștere a calității și competitivității produselor o contribuție hotărîtoare și-au adus cercetarea științifică și ingineria tehnologică, aflate sub îndrumarea de înaltă competență și autoritate științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu savant de largă recunoaștere internațională și strălucit om politic.

Puternica afirmare atît pe plan intern, cît și pe plan internațional, a cercetării chimice românești se datorează orientării permanente spre soluționarea problemelor majore ale activității productive spre realizarea de tehnologii moderne, de înaltă eficiență, care să valorifice la maximum materiile prime și energia, în condițiile obținerii unor produse de calitate superioară.

Cercetarea chimică românească pune la dispoziția industriei noastre și a partenerilor de peste hotare tehnologii originale, care fac obiectul unui mare număr de brevete înregistrate în țară și în străinătate. De altfel, tocmai datorită gradului înalt de competitivitate al tehnologiilor și instalațiilor realizate de specialiștii noștri, acestea sînt tot mai mult solicitate și peste hotare. În perioada ultimilor 21 de ani, urmare a diversificării și modernizării nomenclatorului de fabricație, s-au înregistrat importante creșteri ale exportului: de 6,7 ori la materiale plastice, rășini sintetice și produse prelucrate, de 3 ori la cauciuc sintetic, de 5 ori la anvelope, de peste 160 ori la fibre și fire sintetice.

Actuala ediție a tîrgului a constituit o expresie a capacității actuale a economiei noastre naționale, o dovadă concretă a dorinței României de a promova relații economice cu toate statele lumii, indiferent de orînduirea lor socială, un cadru deosebit pentru a face cunoscute progresele înregistrate în direcția diversificării produselor, ridicării nivelului calitativ al acestora și a adaptării lor la cerințele pieței externe. Este semnificativ că la ediția din acest an a tîrgului au participat circa 700 unități producătoare românești, care au expus prin 44 de întreprinderi de comerț exterior.

Exponatele românești au fost prezentate pe o suprafață de 19 000 m² în pavilioane și 31 200 m² pe platforme în aer liber.

Printre cele mai reprezentative exponate ale industriei românești de prelucrare a cauciucului figurează: anvelope de autoturism din grupa modernă, Seria 70, ce conferă o mai mare siguranță în exploatare, noile anvelope de construcție tubeless, pe jantă de 22,5 țoli pentru echiparea camioanelor grele; anvelopele de camioane și autoturisme cu profile antiderapante speciale, care prezintă o rezistență sporită la rulare. Se remarcă, de asemenea, benzile transportoare cu inserții textile și metalice de uz industrial.

În vitrinele Centralei industriale de îngrășăminte chimice reținatenția și produsele fotosensibile cu marca „AZOMUREȘ". Alături de filmele radiologice medicale, industriale, tehnice, de hîrtia foto color și alb-negru, se prezintă în premieră filmul negativ alb-negru 18°DIN și 24 DIN, filmul cinereversibil alb-negru 1×8 super, seturi de prelucrare pentru filme cinereversibile alb-negru și adezivul ureoformaldehidic cu conținut redus de formaldehidă de tip VIRON 500.

Puternica dezvoltare a cercetării științifice și tehnologice originale, a industriei chimice și petrochimice, a chimiei de sinteză fină și mic tonaj, a producției de medicamente este excelent ilustrată în standurile românești ale actualei ediții a TIB, mărturie elocventă a progresului și dinamicii acestei ramuri de vîrf a economiei naționale, de recunoscut prestigiu internațional, cu o deosebită pondere în schimbul de valori din lumea contemporană.

Ca și în edițiile precedente ale TIB și în acest an grandioasa manifestare economică și comercială, care și-a făurit un binemeritat prestigiu pe plan internațional respectîndu-și statornic deviza „comerț — cooperare — dezvoltare — pace", a constituit un nou și minunat prilej de întărire a relațiilor de prietenie, de aprofundare și extindere a colaborării economice a României cu alte state ale lumii.

MIRCEA IOVU
AURELIA CRISTEA
MUZAFFAR IQBAL
DĂNICA CIMPOAE
RAMAROASY HUBERT

N,N′-bis(aminoacetil)benzidine

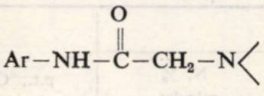
C.Z.: 547.625:615.7

Prin condensarea N,N′-bis(cloracetil) benzidinei cu amine secundare ciclice ca pirolidina, piperidina, 2-, 3- şi 4-metilpiperidina sau morfolina, rezultă N,N′-bis(aminoacetil)benzidine, compuşi noi, care au fost caracterizaţi fizic şi spectral. Dintre cei 6 compuşi noi, 5 au fost testaţi farmacodinamic, urmărindu-se acţiunile anestezică locală şi antifibrilantă; N,N′-bis(N′-pirolidinoacetil)benzidina este anestezic local de conducere, mai eficient decît procaina.

By the condensation of N,N′bis(chloroacetyl)-benzidine with cyclic secondary amines as for instance pyrrolidine, piperidine, 2—3 and 4-methylpiperidine or morpholine the N,N′-bis(amminoacetyl)-benzidine is obtained as well as new compounds which were physically and spectrally characterized. Among the 6 new compounds 5 were pharmacodynamically tested studying their local anesthetic and antifibrillating action. N,N′-bis(N′-pyrrolidinoacetyl) benzidine is a more efficient local leading anesthetic than the procaine.

Путем конденсации N,N′-бис(хлорацетил)бензидина с циклическими вторичными аминами, такими как пиролидин, пиперидин, 2 , 3 и 4-метилпиперидин или морфолин получаются N,N′-бис(аминоацетил)бензидины, новые соединения которые были охарактеризованы физическими и спектральными методами. Из 6 новых соединений 5 подвергалось фармакодинамигескому испытанию изучая локальное анестезирующее и антифибрилярное действие. N,N′-бис(N′-пиролидиноацетил)бензидин оказался более эффективным локальным анестезиком чем прокаин.

La numărul mare de aminoacetilarilide sintetizate [1] de formulă generală:



în care Ar este fenil, crezil, xilil etc. (cu acţiune anestezică), dintre care unele au intrat în terapeutică (2-dietilamino)-N-(2,6-dimetilfenil)acetamida, denumită în ţara noastră xilină [2]), s-au adăugat şi N,N,'-*bis*(aminoacetil) fenilendiamine, dintre care N,N'-*bis*-(izobutilaminoacetil)-*o*-fenilendiamina, denumită Ambrostasin, este folosită ca anestezic local.

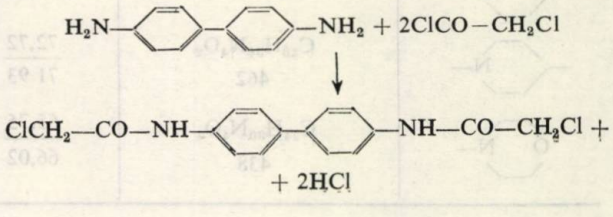
Acţiunea anestezică a fost atribuită de L ö f g r e n [1] existenţei în molecula aminoacetarilidelor a unui centru liposolubil, constituit din radicalul aril, şi a unui centru hidrofil, constituit din grupa amină, între care există o grupă amidă. Acest sistem se află în molecula aminoacetarilidelor o singură dată; faptul că el este răspunzător de acţiunea anestezică a fost dovedit de existenţa acţiunii anestezice la compuşi care au în molecula lor acest sistem de două ori, ca N,N′-*bis*(aminoacetil)fenilendiaminele [4].

Urmărind obţinerea unor compuşi cu acţiune curarizantă (săruri de amoniu cuaternar) au fost sintetizaţi izomerii orto, meta şi para ai N,N′-*bis* (dietilaminoacetil)fenilendiaminei şi ai N,N′-*bis*(1-piperidinoacetil)fenilendiaminei [5].

Considerînd că acţiunea anestezică depinde nu numai de natura grupelor amină ci şi de natura grupei arilen din moleculele compuşilor cu două grupe active pe moleculă, s-a trecut la sinteza unor N,N'-*bis*(aminoacetil)benzidine, care au un biradical bifenilen în locul biradicalului fenilen din molecula N,N′-*bis*(aminoacetil)fenilendiaminelor.

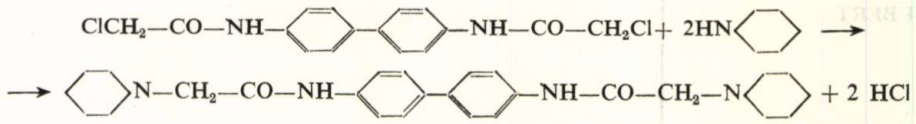
1. Sinteza N,N′-*bis*(aminoacetil)benzidinelor

Pentru sinteza N,N′-*bis*(aminoacetil)benzidinelor s-a folosit o metodă similară celor folosite pentru aminoacetarilide [1] şi pentru N,N'-*bis*(aminoacetil)fenilendiamine [3—7], constînd în tratarea benzidinei cu clorură de cloracetil în mediu de acid acetic glacial:



Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, dr. farm. AURELIA CRISTEA, farm. DĂNICA CIMPOAE şi farm. RAMAROASY HUBERT, Institutul de Medicină şi Farmacie — Bucureşti. Facultatea de Farmacie.
Dr. chim. MUZAFFAR IQBAL, Washington University St. Louis. S.U.A. Facultatea de Chimie.

cînd se formează N,N'-*bis*(cloracetil) benzidina, care este condensată cu diferite amine secundare, ca de exemplu:



Raportul molecular benzidină:cloracetilclorură a fost de 1:2. Acidul clorhidric rezultat a fost neutralizat cu acetat de sodiu ca în metoda L ö f g r e n [8] pentru sinteza cloracetarilidelor. Reacţia decurge la rece sub agitare continuă timp de 4 h. Amestecul de reacţie se filtrează, iar precipitatul se spală de mai multe ori cu apă. După uscare la etuvă, N,N'-*bis*(cloracetil)benzidina obţinută nu se topeşte pînă la 350°C.

Condensarea N,N'-*bis*(cloracetil)benzidinei cu aminele secundare ciclice (pirolidina, piperidina, 2-, 3- şi 4-metilpiperidina sau morfolina) s-a realizat în metanol absolut. Raportul molecular a fost de 1:4, pentru a asigura blocarea acidului clorhidric rezultat din reacţie, sub formă de clorhidrat al aminei secundare, mai bazice decît amina terţiară rezultată.

Sinteza N,N'-bis(cloracetil)benzidinei

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent şi pîlnie cu robinet, s-au introdus 36,8 g (1/5 moli) benzidină şi 300 ml acid acetic glacial. Se omogenizează prin agitare amestecul şi se adaugă 33 g acetat de sodiu dizolvat în 100 ml apă. Peste amestecul din balon se adaugă din pîlnie cu picătura 4,18 g (1/2,5 moli) cloracetilclorură dizolvată în 60 ml acid acetic glacial. Se agită timp de 3 h.

Produsul de reacţie se spală cu apă, pentru a îndepărta excesul de acid acetic, şi se usucă. Pentru purificarea produsului de reacţie, acesta se tratează din nou cu acid acetic glacial, în care materiile prime şi produsul intermediar se dizolvă. Se filtrează, se spală cu apă. Rezultă 48 g produs care nu se topeşte pînă la 350°C. Randament 62%.

Condensarea N,N'-bis(cloracetil)benzidinei cu pirolidina

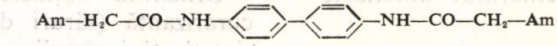
Într-un flacon Erlenmeyer de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 3,37 g (1/100 moli) N,N'-*bis*(cloracetil)benzidină, 3,55 g (1/20 moli) pirolidină şi 25 ml metanol absolut. Se încălzeşte la reflux timp de 4 h. După răcire, amestecul de reacţie se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru cu 5 ml etanol. Produsul brut se supune încălzirii cu etanol la reflux 2 h, pentru extracţia unor impurităţi din masa solidă. După răcire, se filtrează din nou şi se spală precipitatul pe filtru cu etanol. Rezultă 2,42 g produs cu p.t. 132°C. Randament 50,12%.

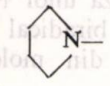
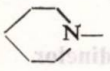
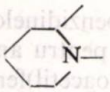
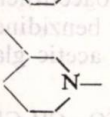
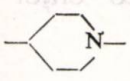
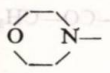
2. Proprietăţi fizice

În tabelul 1, sînt prezentate formulele de structură, formulele moleculare, rezultatele analizei elementare

Tabelul 1

N,N'-BIS(AMINOACETIL)BENZIDINE



Am	Formula moleculară	Analiza elementară C, % calculat / găsit	Analiza elementară H, % calculat / găsit	Analiza elementară N, % calculat / găsit	p.t., °C	Randament, %
	$C_{24}H_{30}N_4O_2$	70,93	7,38	13,79	185	50,12
	406	70,58	7,29	13,49		
	$C_{26}H_{34}N_4O_2$	71,88	7,83	12,90	216	40,20
	454	72,57	7,90	12,45		
	$C_{28}H_{38}N_4O_2$	72,72	8,22	12,12	200	50,26
	462	72,51	8,20	11,97		
	$C_{28}H_{38}N_4O_2$	72,72	8,22	12,12	169	40,5
	462	73,19	8,23	11,62		
	$C_{28}H_{38}N_4O_2$	72,72	8,22	12,12	207	58,62
	462	71 93	8 03	11,87		
	$C_{24}H_{30}N_4O_4$	65,75	6,84	12,78	226	49,15
	438	66,02	7,10	12,50		

cantitative şi temperaturile de topire ale noilor compuşi. Toţi compuşii sînt solizi, cu temperatură de topire ridicată. Solubilitatea lor este foarte redusă în solvenţi uzuali. Sînt puţin solubili în cetone, dimetilformamidă şi N-metilpirolidonă.

Rezultatele analizei elementare confirmă formulele moleculare deduse din datele reacţiilor de sinteză.

Caracterizări spectrale

Spectre de rotaţie — vibraţie

În spectrele în IR înregistrate la discuri cu bromură de potasiu sînt prezente două benzi largi la 3 420 cm^{-1} şi 3 300 cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor de valenţă νN-H, respectiv, pentru moleculele asociate şi neasociate.

Prezenţa nucleelor benzenice se constată în spectre prin existenţa benzilor de absorbţie din regiunea 3 100—3 000 cm^{-1}, care se află 3 050 şi, respectiv, 3 030 cm^{-1}, datorate vibraţiilor de valenţă νC-H ale nucleelor aromatice.

În spectre sînt prezente, de asemenea, benzile datorate grupelor metilen ale inelelor heterociclice la 2 928 şi, respectiv, 2 850 cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor antisimetrice şi simetrice.

De asemenea, sînt prezente două benzi la 2 780 şi, respectiv, 2 742 cm^{-1}, datorate vibraţiilor de valenţă νC-H ale grupelor metilen, situate între azot şi carbonul carbonilic. Atribuirea acestor benzi s-a realizat prin compararea spectrelor noilor compuşi cu ale produsului intermediar, N,N'-*bis*(cloracetil)benzidină. Aceasta din urmă nu are alte grupe metilen decît cele plasate între grupa amidă şi clor pentru care cele două benzi se află la valori mai mici ale numerelor de undă decît pentru grupele metilen din alcani.

În zona benzilor de combinaţie şi ale armonicelor νC-H, absorbţiile sînt slabe, dar se identifică, la concentraţiile normale pentru celelalte benzi, o bandă la 1 895 cm^{-1}. Noii compuşi prezintă benzi de absorbţie caracteristice în regiunea 1 700—1 470

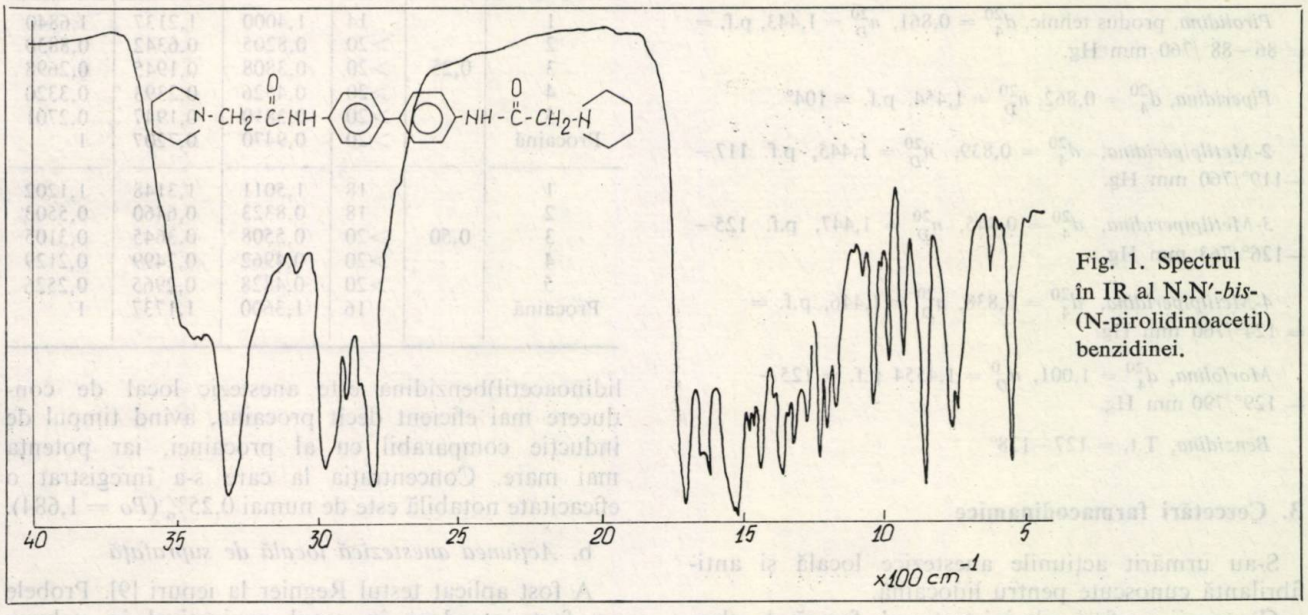


Fig. 1. Spectrul în IR al N,N'-*bis*-(N-pirolidinoacetil) benzidinei.

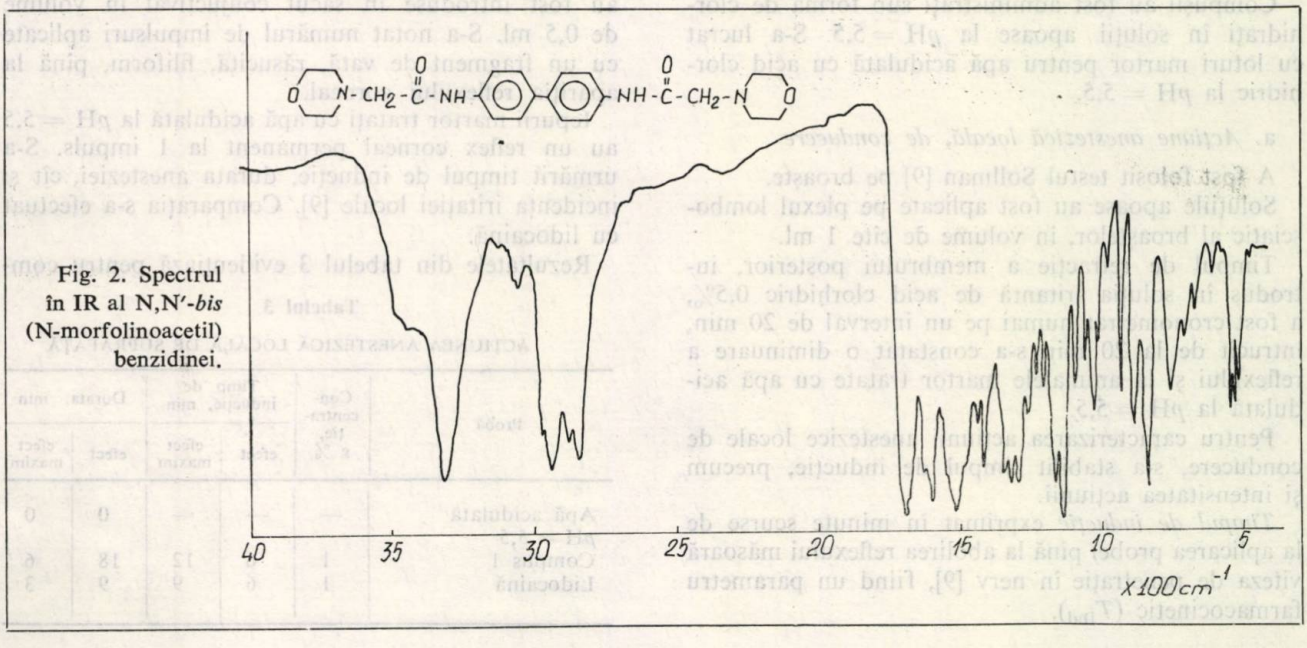


Fig. 2. Spectrul în IR al N,N'-*bis* (N-morfolinoacetil) benzidinei.

cm^{-1}, datorate vibrației de valență a legăturii C=O, vibrației de deformație a legăturii N—H și vibrației de valență a legăturii C—N, cunoscute ca bandă amidă I, amidă II și amidă III.

Banda amidă I se află la 1 678 cm^{-1}. Banda amidă II, de intensitate comparabilă cu banda amidă I, se află la 1 495 cm^{-1} iar banda amidă III, de intensitate medie, se află la 1 310 cm^{-1}.

Benzile de intensitate mică de la 1 605 și 1 575 cm^{-1} indică existența nucleelor benzenice, fiind datorate vibrațiilor de valență $\nu C{=}{=}C$.

În spectrul N,N'-*bis*(morfolinoacetil)benzidinei, este prezentă o bandă foarte intensă la 1 112 cm^{-1}, datorată vibrațiilor de valență $\nu C{-}O$ din inelul morfolinic, bandă care lipsește din spectrul celorlalți compuși.

Spectrele în IR confirmă structura moleculară dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză a noilor compuși.

Date experimentale

Materii prime și produse comerciale

Pirolidina, produs tehnic, $d_4^{20} = 0{,}861$, $n_D^{20} = 1{,}443$, p.f. = = 86—88°/760 mm Hg.

Piperidina, $d_4^{20} = 0{,}862$, $n_D^{20} = 1{,}454$, p.f. = 104°

2-Metilpiperidina, $d_4^{20} = 0{,}839$, $n_D^{20} = 1{,}445$, p.f. 117—119°/760 mm Hg.

3-Metilpiperidina, $d_4^{20} = 0{,}845$, $n_D^{20} = 1{,}447$, p.f. 125—126°/763 mm Hg.

4-Metilpiperidina, $d_4^{20} = 0{,}838$, $n_D^{20} = 1{,}446$, p.f. = = 124°/760 mm Hg.

Morfolina, $d_4^{20} = 1{,}001$, $n_D^{0} = 1{,}4554$ p.f. = 125—129°/790 mm Hg.

Benzidina, T.t. = 127—128°

3. Cercetări farmacodinamice

S-au urmărit acțiunile anestezice locală și antifibrilantă cunoscute pentru lidocainâ.

Compușii au fost administrați sub formă de clorhidrați în soluții apoase la pH = 5,5. S-a lucrat cu loturi martor pentru apă acidulată cu acid clorhidric la pH = 5,5.

a. *Acțiune anestezică locală, de conducere*

A fost folosit testul Sollman [9] pe broaște.

Soluțiile apoase au fost aplicate pe plexul lombosciatic al broaștelor, în volume de cîte 1 ml.

Timpul de retracție a membrului posterior, introdus în soluția iritantă de acid clorhidric 0,5%, a fost cronometrat numai pe un interval de 20 min, întrucît de la 20 min s-a constatat o diminuare a reflexului și la animalele martor tratate cu apă acidulată la pH = 5,5.

Pentru caracterizarea acțiunii anestezice locale de conducere, s-a stabilit timpul de inducție, precum și intensitatea acțiunii.

Timpul de inducție exprimat în minute scurse de la aplicarea probei pînă la abolirea reflexului măsoară viteza de penetrație în nerv [9], fiind un parametru farmacocinetic (T_{ind}).

Intensitatea acțiunii, ca rezultantă a activității intrinsece a probei și a puterii ei de penetrație, a fost cuantificată în tangenta unghiului pantei diagramei de evoluție a timpului de retracție [9], constituind un parametru farmacodinamic (tg α).

Cercetările au fost efectuate comparativ cu procaina, calculînd eficacitatea relativă față de procaină (potența = Po).

Rezultatele prezentate în tabelul 2 demonstrează că numai compusul 1 (tabelul 1) N,N'-*bis*(N'-piro-

Tabelul 2

ACȚIUNEA ANESTEZICĂ LOCALĂ DE CONDUCERE

Compus nr.	Concentrație, g %	Timp de inducție, min	Intensitate acțiune		Potență față de procaină
			tg α mediu	tg α martor	
Apă acidulată pH = 5,5	—	>20	0,1863	0	0
1	0,25	14	1,4000	1,2137	1,6840
2		>20	0,8205	0,6342	0,8830
3		>20	0,3808	0,1945	0,2698
4		>20	0,4526	0,2393	0,3320
5		>20	0,3810	0,1947	0,2701
Procaină		>20	0,9470	0,7207	1
1	0,50	18	1,5011	1,3148	1,1202
2		18	0,8323	0,6460	0,5503
3		>20	0,5508	0,3645	0,3105
4		>20	0,4962	0,2499	0,2129
5		>20	0,4828	0,2965	0,2526
Procaină		16	1,3600	1,1737	1

lidinoacetil)benzidina este anestezic local de conducere mai eficient decît procaina, avînd timpul de inducție comparabil cu al procainei, iar potența mai mare. Concentrația la care s-a înregistrat o eficacitate notabilă este de numai 0,25% (Po = 1,684).

b. *Acțiunea anestezică locală de suprafață*

A fost aplicat testul Regnier la iepuri [9]. Probele au fost introduse în sacul conjuctival în volume de 0,5 ml. S-a notat numărul de impulsuri aplicate cu un fragment de vată, răsucită, filiform, pînă la apariția reflexului corneal.

Iepurii martor tratați cu apă acidulată la pH = 5,5 au un reflex corneal permanent la 1 impuls. S-a urmărit timpul de inducție, durata anesteziei, cît și incidența iritației locale [9]. Comparația s-a efectuat cu lidocainâ.

Rezultatele din tabelul 3 evidențiază pentru com-

Tabelul 3

ACȚIUNEA ANESTEZICĂ LOCALĂ DE SUPRAFAȚĂ

Probă	Concentrație, g %	Timp de inducție, min		Durata, min	
		efect	efect maxim	efect	efect maxim
Apă acidulată pH = 5,5	—	—	—	0	0
Compus 1	1	6	12	18	6
Lidocainâ	1	6	9	9	3

Tabelul 4

ACȚIUNEA ANTIFIBRILANTĂ LA DOZE DE 100 mg/kg.c.

Compus	Acțiune antifibrilantă	
	atrială	ventriculară
1	62,5	60
2	25	0
3	12,5	0
4	25	30
5	0	0
Lidocaină	100	80
Chinidină	25	50

pusul 1 și o acțiune anestezică locală de suprafață, de durată mai mare decît cea a lidocainei, dar cu timp de inducție mai lung. În timpul experimentării, s-a constatat că compusul 1 are un oarecare efect iritant la nivelul ochiului.

Concluzii

Condensarea N,N'-*bis*(cloracetil)benzidinei cu amine secundare la rapoarte moleculare de 1 : 4 conduce la N,N'-*bis*(aminoacetil)benzidine și clorhidrații aminelor secundare. La rîndul ei, N,N'-*bis*(cloracetil)benzidina se poate obține prin condensarea benzidinei cu cloracetilclorură, în prezență de acetat de sodiu.

Folosind pirolidina, piperidina, R-, 3- și 4-metilpiperidina ca și morfolina, rezultă 6 compuși noi, ale căror formule moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor de sinteză au fost confirmate de spectrele electronice și de vibrație-rotație.

Cu excepția N,N'-*bis*(morfolinoacetil) benzidinei, N,N'-*bis*(aminoacetil)benzidinele au fost testate farmacodinamic, urmărindu-se acțiunea anestezică și acțiunea antifibrilantă.

N,N'-*bis*(N-pirolidinoacetil) benzidina prezintă acțiune anestezică locală de conducere, superioară procainei, acțiune anestezică locală de suprafață, comparabilă cu a lidocainei, și acțiune antifibrilantă, situată între cea a lidocainei și chinidinei.

Tabelul 5

DE_{50} — ANTIFIBRILANTE

Compus	Concentrație, g %	Doză, mg/kg·c	Acțiune antifibrilantă, %		DE_{50} ventr. mg/kg·c	Potență față de:	
			atrială	ventriculară		lidocaină	chinidină
1	0,50	50	37,5	30	87,6	0,41	1,40
	0,75	75	50	40			
	1,00	100	62,5	60			
Lidocaină	0,25	25	50	40	35,85	1	3,41
	0,50	50	62,5	50			
	1,00	100	50	80			
Chinidină	0,50	50	25	30	122,3	0,29	1
	1,00	100	37,5	50			
	2,00	200	75	60			

c. *Acțiunea antifibrilantă*

A fost testată și acțiunea antifibrilantă la șoareci, fibrilația atrială sau/și ventriculară produsă de intoxicația cu cloroform [9].

Fibrilație atrială prezintă un procent de 80% din șoarecii martor iar fibrilație ventriculară, 100%.

S-a experimentat comparativ cu lidocaina și chinidina. Au fost determinate dozele eficace 50% (DE_{50}) și potența acțiunii antifibrilante (*Po*).

Rezultatele înscrise în tabelele 4 și 5 reliefează că numai compusul 1 are acțiune antifibrilantă remarcabilă.

DE_{50} cresc în ordinea xilină > compus 1 > chinidină, iar potența scade în aceeași ordine (*Po*, compus 1/lidocaină = 0,45 A; 0,41 V; iar *Po* compus 1/chinidină = 2,40 A; 1,40 V).

Bibliografie

1. LÖFGREN, N., Arkiv. Kemi Mineral. Geol. A_{22}, **18**, 1946, p. 30; Chem. Abstr. **43**, 1949, p. 1021.
2. NEGWER, M.,,Organisch-Chemische Arzneimittel und ihre Synonyma". Akademie Verlag, Berlin, 1978.
3. TRICERI, S. și GUZZON, V., Il farmaco (Pavia) Ed. Sci., **12**, 1957, p. 954; Chem. Abstr. **52**, 1958, 12211c.
4. IOVU, M., TAHIR, B. și IQBAL, M., Rev. chim. (București), **36**, nr. 2, 1985, p.
5. GHEORGHE, S. D. și SCHELL, H. D., Studii și cercetări de biochimie, nr. 1, 1958, p. 247.
6. PFEIFFER, P. și SAME, S., J. Prakt. Chem. 157, 1941, p. 97; Chem. Abstr. 35, 1941, 3972³.
7. EVERETT, J. L. și ROSS S., J. Chem. Soc. 1949, p. 982.
8. LOFGREN, N. și FISCHER, J., Swensk Chem. Tid. **58**, 1946, p. 206, 1949; Chem. Abstr. **43**, p. 1023 d.
9. CRISTEA, A., Farmacia, **1**, 1981, p. 55.

Intrat în redacție: 8. III. 1986

NECULAI BÎLBĂ
KIM GEN WEN
VASILE ABABI
NICOLAE NAUM

Izomerizarea xilenilor pe catalizatori zeolitici

II. Izomerizarea *o*-xilenului pe zeoliți de tip Y, mordenit și ZSM-5

C.Z.: 66.097.3:661.183.124:547.534.2

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor de laborator cu privire la izomerizarea o-xilenului în prezența catalizatorilor zeolitici parțial decationizați, $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ și HNaZSM-5. S-a lucrat la temperaturile de 300, 350 și 400°C, în curent de hidrogen sau azot, folosind un reactor dinamic diferențial și s-a urmărit activitatea catalitică, selectivitatea și distribuția produselor de izomerizare și de disproporționare. Conversia o-xilenului pe catalizatorii studiați se situează în ordinea $HNaM_{24} > HNaY_5 >$ HNaZSM-5, iar raportul dintre reacțiile de dis proporționare (D) și de izomerizare (I) este mai mare ca unitatea pentru $HNaY_5$, subunitar pentru $HNaM_{24}$ și nul pentru HNaZSM-5.

The work presents the results of the laboratory research regarding the isomerization of o-xylene in the presence of the zeolitic partially decationized catalysts ($HNaY_5$, $HNaM_{24}$, HNaZSM-5). The working temperatures were of 300, 350 and 400°C, in a hydrogene or nitrogen current, using a differential dynamic reactor and the catalytic activity, the selectivity the isomerization and the disproportionation products were studied. The conversion of the o-xylene on the studied catalysts takes place in the following order: $HNaM_{24} > HNaY_5 >$ HNaZSM-5 and the ratio of the disproportioning reactions (D) and the isomerization (I) reactions is bigger than unity for the $HNaY_5$ the ratio being subunitary for $HNaM_{24}$ and is null for HNaZSM-5.

В работе представлены результаты исследования в лабораторном масштабе изомеризации о-ксилола в присутствии частично декатионизированных цеолитных катализаторов $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ и HNaZSM-5. Работы велись при температуре 300, 350 и 400°C, в токе водорода или азота, в динамическом дифференциальном реакторе, следя за каталической активностью, селективностью и распределением продуктов изомеризации и диспропорционирования. Конверсия о-ксилола на изученных катализаторах располагается по порядку $HNaM_{24} > HNaY_5 >$ HNaZSM-5, а соотношение между реакциями диспропорционирования (D) и изомеризации (I) больше единицы для $HNaY_5$, меньше единицы для $HNaM_{24}$ и равно нулю для HNaZSM-5.

Interesul pentru utilizarea zeoliților sintetici drept catalizatori a crescut considerabil, datorită activității catalitice impresionante a acestora, a selectivităților față de reactanți și produșii de reacție, cît și a rezistenței lor deosebite în condițiile de utilizare.

Față de aluminosilicații amorfi, cei cristalini posedă o suprafață specifică de cîteva ori mai mare [1], un număr de centri activi de circa 100 de ori mai mare [2] și o stabilitate crescută față de agenții toxici. Cîmpul electrostatic, propriu rețelei cristaline zeolitice, împreună cu aciditatea suprafeței, de tip Brönasted sau Lewis, determină creșterea substanțială a activității catalitice. Astfel, zeoliții sintetici s-au dovedit excelenți catalizatori pentru un spectru larg de reacții, îndeosebi în procesele de cracare catalitică, hidrocracare și izomerizare. Un deosebit interes îl prezintă noul tip de catalizatori din familia ZSM-5, pe care s-au realizat: transformarea metanolului în benzină [3, 4], izomerizarea xilenilor [5], disproporționarea toluenului [6] și sinteza etilbenzenului [7, 8].

Izomerizarea xilenilor pe zeoliți este întotdeauna însoțită de transalchilare și de disproporționare, iar gradul de izomerizare este, în mare măsură, proporțional cu cel de transalchilare [9, 10].

În funcție de condițiile alese, proporția reacției de disproporționare este mică, în timp ce reacția inversă de transalchilare influențează mult asupra compoziției produselor [9—13].

Într-o lucrare anterioară [14], s-a studiat compoziția la echilibru a produselor de izomerizare și disproporționare a xilenilor, în scopul stabilirii condițiilor optime necesare obținerii de randamente maxime în izomerii orto și para.

Dr. chim. NECULAI BÎLBĂ, dr. ing. VASILE ABABI și dr. chim. NICOLAE NAUM, Institutul Politehnic — Iași. Facultata dee TehnologieChimică. Chim. KIM GEN WEN, Republica Populară Democrată Coreeană.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA AMESTECURILOR INIȚIALE, CONDIȚIILE DE SINTEZĂ ȘI COMPOZIȚIA ZEOLIȚILOR CRISTALIZAȚI

Zeolitul	Compoziția amestecului inițial, raport molar			Durata, h	Temp. °C	Compoziția zeolitului, raport mol.		
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$			$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$
NaY_5	10	0,60	30	10	100	4,90	1,00	6,47
NaM_{24} [15]	16	0,35	44	12	198	10,70	1,01	5,00
NaZSM-5	80	0,10	480	30	160	53,40	1,00	8,00

În această lucrare, s-au stabilit în ce măsură zeoliții de tip Y, mordenit și ZSM-5 sintetizați manifestă capacitate de izomerizare și disproporționare a *o*-xilenului, care este selectivitatea zeoliților, precum și distribuția izomerilor xilenului și a trimetilbenzenilor (TMB) rezultați, în funcție de temperatura de lucru și natura gazului purtător.

Partea experimentală

1. *Materiale*

Cercetările experimentale s-au efectuat folosind drept catalizatori zeoliții de tip Y, mordenit și ZSM-5, în formă decationizată: $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ și HNaZSM-5. Compoziția amestecurilor inițiale, condițiile de lucru și compozițiile zeoliților cristalizați sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru obținerea zeolitului ZSM-5 s-au utilizat silicat de sodiu și sulfat de aluminiu, iar ca precursor în procesul cristalizării s-a folosit alcoolul etilic.

Formele hidrogen ale zeoliților au fost obținute astfel:

— forma $HNaY_5$, prin schimb ionic între forma NaY_5 și o soluție de NH_4Cl 0,2 M, la temperatura de 70°C, în trei etape a cîte 6 h, urmată de calcinare la 500°C;

— formele $HNaM_{24}$ și HNaZSM-5, prin tratare directă cu soluție de acid clorhidric, 0,2 M, la temperatura de 60°C, în trei etape a cîte 6 h și apoi activare la 500°C.

În aceste condiții, gradul de schimb corespunzător celor trei zeoliți a fost de 88,6, 81,2 și, respectiv, 80,8%. *o*-Xilenul folosit în experiențe a fost de puritate p.a.

2. *Aparatura și modul de lucru*

Izomerizarea *o*-xilenului s-a efectuat la presiune atmosferică, într-un reactor dinamic diferențial cu funcționare continuă, descris în lucrare [16]. Reglarea temperaturii, cu o precizie de ± 1°C, s-a realizat cu ajutorul unui termostat cu generator, cu tensiune liniar variabilă, cu comandă pe grilă de tiristor. Reactantul lichid a fost dozat cu o pompă peristaltică microdozatoare de tip Unipan. Produsele reacției, răcite la —5°C, au fost apoi analizate calitativ și cantitativ cu ajutorul unui cromatograf tip FEA prevăzut cu celulă de conductivitate termică. Coloana cromatografică confecționată din cupru, avînd lungimea de 4,5 m și diametrul de 3 mm, a fost umplută cu Cromosorb W (80—100 mesh) și Benton 34, saturat cu dinonilftalat. Drept gaz purtător s-a utilizat hidrogenul, cu un debit de 40 ml/min. Temperatura de lucru a fost variată între 350 și 450°C, masa de catalizator utilizat a fost de 5 g, iar viteza spațială de alimentare a reactorului a fost de 3,4 g/g.h. Fiecare probă de catalizator a fost activată termic în reactor la 500°C, în curent de hidrogen sau de azot, timp de 6 h. Drept gaz purtător s-au folosit azotul și hidrogenul, la un raport molar hidrogen : *o*-xilen = = 2:1 și azot : *o*-xilen = 1,5:1.

Rezultate experimentale

1. *Izomerizarea o-xilenului*

Întrucît reacția de izomerizare a *o*-xilenului este însoțită de reacții de transalchilare și de disproporționare, este util să se folosească noțiunea de conversie. Conversia s-a exprimat în procente molare de *o*-xilen transformat în produse de reacție și s-a calculat sub forma conversiei globale din raportul procentual dintre numărul de moli de *o*-xilen transformat și numărul de moli de *o*-xilen introdus. În tabelul 2 sînt prezentate datele cu privire la conversia *o*-xilenului pe catalizatorii zeolitici studiați.

Tabelul 2

CONVERSIA ÎN CATALITICĂ A *o*-XILENULUI PE CATALIZATORI ZEOLITICI, FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI DE NATURA GAZULUI PURTĂTOR

Catalizatorul zeolitic	Grad de schimb, %	Temp. de lucru, °C	Conversia *o*-xilenului, % mol.	
			curent de hidrogen	curent de azot
$HNaY_5$	88,6	350	63,73	46,68
		400	68,53	63,55
		450	74,40	65,05
$HNaM_{24}$	81,2	350	76,77	71,02
		400	80,14	68,53
		450	82,30	69,00
HNaZSM-5	80,8	350	49,83	44,12
		400	54,18	48,05
		450	56,90	51,02

Din datele experimentale obținute reiese că transformarea *o*-xilenului este puternic influențată de natura zeolitului și mult mai slab de temperatura de lucru. Conversia *o*-xilenului se situează în ordinea:

$HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM\text{-}5$

La izomerizare, pe lîngă xileni mai apar produşi de disproporţionare, în special toluen şi trimetilbenzeni, puţin benzen, gaze şi cocs. Benzenul poate proveni din disproporţionarea sau dezalchilarea toluenului rezultat.

Distribuţia calitativă şi cantitativă a produselor rezultate la izomerizarea *o*-xilenului pe catalizatorii zeolitici studiaţi este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

DISTRIBUŢIA PRODUSELOR DE IZOMERIZARE (*I*) ŞI DISPROPORŢIONARE (*D*) LA IZOMERIZAREA *o*-XILENULUI; GAZ PURTĂTOR – HIDROGENUL

Catalizator	Temp. de lucru, °C	Izomerizare, %	Disproporţionare, %	Raport *D/I*
$HNaY_5$	350	30,45	37,84	1,24
	400	32,55	36,80	1,13
	450	33,11	35,73	1,07
$HNaM_{24}$	350	36,06	31,43	0,87
	400	42,35	26,71	0,63
	450	43,86	25,44	0,50
HNaZSM-5	350	39,92	—	—
	400	49,94	—	—
	450	51,81	—	—

Pentru a evalua capacitatea izomerizantă şi cea de disproporţionare, specifică catalizatorilor zeolitici studiaţi, în tabelul 4 se prezintă date privitoare la distribuţia produselor de izomerizare (*I*) (*m*- şi *p*-xilen) şi de disproporţionare (*D*) (toluen şi trimetilbenzeni). Conţinutul produselor s-a raportat la produsul total obţinut. Se constată o comportare diferită a celor trei catalizatori. În prezenţa zeolitului $HNaY_5$, are loc preponderent disproporţionare, raportul *D/I* fiind puţin mai mare ca unitatea. În cazul zeolitului $HNaM_{24}$, raportul *D/I* variază între 0,50—0,87, în funcţie de temperatura de lucru. În prezenţa zeolitului HNaZSM-5 se obţin numai produşi de izomerizare, deoarece în interiorul structurii acestui zeolit nu se pot forma produşi cu structură ramificată de tipul trimetilbenzenilor.

Grafic, variaţia capacităţii de izomerizare şi de disproporţionare a celor trei catalizatori zeolitici, în funcţie de temperatura de lucru, este prezentată în figura 1.

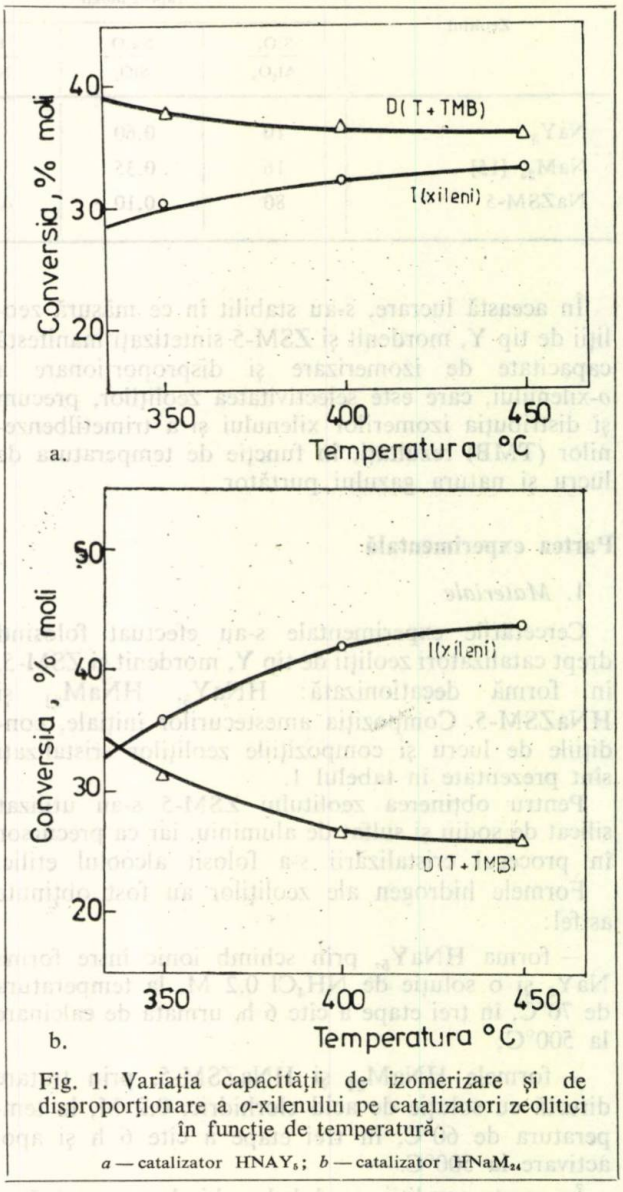


Fig. 1. Variaţia capacităţii de izomerizare şi de disproporţionare a *o*-xilenului pe catalizatori zeolitici în funcţie de temperatură:
a — catalizator $HNAY_5$; *b* — catalizator $HNaM_{24}$

Tabelul 4

DISTRIBUŢIA PRODUSELOR DE IZOMERIZARE (*I*) ŞI DE DISPROPORŢIONARE (*D*) LA IZOMERIZAREA *o*-XILENULUI PE CATALIZATORI ZEOLITICI MODIFICAŢI

Zeolit	Temp., °C	Distribuţia produselor, % mol					Distribuţia, %					
							xileni			trimetilbenzeni		
		benzen	toluen	xileni	TMB	gaze + cocs	orto	meta	para	1,2,3-	1,2,4-	1,3,5-
$HNaY_5$	350	1,28	20,84	49,81	10,88	17,19	48,78	37,80	13,41	3,76	77,93	18,29
	400	1,02	19,64	49,82	11,14	18,38	45,36	38,74	15,89	3,05	76,85	20,10
	450	1,15	20,08	49,35	9,39	20,03	44,66	38,92	16,43	4,36	75,30	20,34
$HNaM_{24}$	350	2,94	16,28	56,03	11,81	12,31	42,85	35,46	21,68	7,03	66,22	26,75
	400	2,56	13,24	60,18	10,46	13,50	37,55	37,40	25,05	7,07	71,50	21,41
	450	2,56	13,02	59,75	8,80	15,87	36,40	39,88	23,72	7,50	69,89	22,61
HNaZSM-5	350	0,89	2,71	85,42	—	10,98	57,98	25,77	16,25	—	—	—
	400	0,51	6,29	82,60	—	10,60	44,92	34,78	20,30	—	—	—
	450	1,25	6,80	79,92	—	12,03	41,81	37,10	21,08	—	—	—

Activitatea izomerizantă a zeolitului $HNaM_{24}$, la 450°C, este aproape de două ori mai mare decît a zeolitului $HNaY_5$, la aceeaşi temperatură. Disproporţionarea are loc în cazul zeoliţilor cu pori şi cavităţi mari, în care este posibilă reacţia bimoleculară de formare a trimetilbenzenilor.

2. *Selectivitatea catalizatorilor zeolitici*

Cavităţile şi canalele zeoliţilor avînd dimensiuni de ordinul mărimii moleculelor reactante le conferă acestora capacitatea de „a sita" moleculele după geometria lor [17]. Pe de altă parte, selectivitatea zeoliţilor este datorată şi potenţialului de adsorbţie mai ridicat în porii cu dimensiuni mai mici.

Selectivitatea catalizatorilor zeolitici în reacţia de izomerizare a *o*-xilenului s-a evaluat după cantitatea de *m*- şi *p*-xilen obţinut. În figura 2 este reprezentată grafic variaţia selectivităţii (*S*) celor trei catalizatori zeolitici în funcţie de temperatură. Se constată o selectivitate mai redusă pentru *p*-xilen faţă de *m*-xilen. Creşterea temperaturii influenţează diferit selectivitatea pentru *p*-xilen: creşte în cazul $HNaY_5$, prezintă un maxim la 400°C în cazul $HNaM_{24}$ şi are valorile cele mai mari pentru HNaZSM-5.

3. *Repartiţia produselor de disproporţionare*

Din datele tabelului 3 rezultă că în cazul catalizatorilor $HNaY_5$ şi $HNaM_{24}$ cantităţile de TMB şi toluen sînt apropiate, în timp ce pe HNaZSM-5 nu are loc formarea acestor produşi. Cel mai mult se formează izomerul 1,2,4-TMB şi cel mai puţin izomerul 1,2,3-TMB.

Interpretarea rezultatelor

a. *Structura zeoliţilor şi dimensiunile moleculelor reactante*

În evaluarea reacţiilor catalitice care au loc pe zeoliţi, trebuie să se ia în consideraţie dimensiunile moleculelor reactante şi ale produşilor de reacţie, în comparaţie cu cele ale cavităţilor şi porilor din structura zeoliţilor. Dimensiunile porilor şi, respectiv, ale ferestrelor de intrare în cavităţi, în cazul zeoliţilor studiaţi, corespund valorilor [10, 18]:

— zeolit fajazitic Y	8,00—9,00 Å
— mordenit (pori mari)	5,81—6,95 Å
— zeolit ZSM-5	5,10—5,70 Å

Diametrul van der Waals al moleculelor de xileni şi trimetilbenzeni, participante în reacţia de izomerizare, are valorile:

— *p*-xilen	6,7 Å
— *m*-xilen	7,4 Å
— *o*-xilen	7,4 Å
— 1,2,3-TMB	7,9 Å
— 1,2,4-TMB	7,4 Å
— 1,3,5-TMB	8,6 Å

b. *Reacţii de izomerizare şi disproporţionare*

Pe catalizatori acizi, de tipul zeoliţilor, metilbenzenii se pot transforma, în special, prin reacţii de izomerizare şi disproporţionare, care, pot fi însoţite şi de reacţii de dezalchilare şi de cracare. În general,

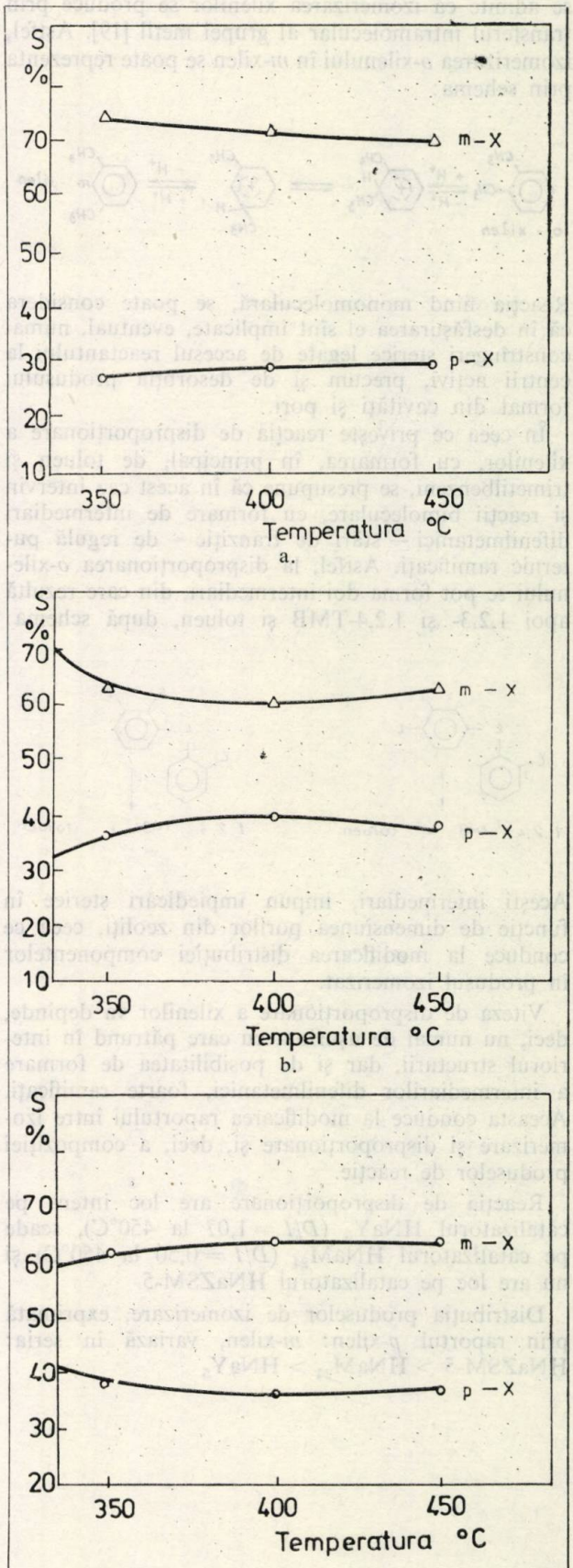
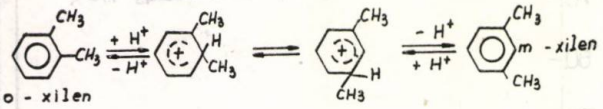


Fig. 2. Variaţia selectivităţii (*S*) catalizatorilor zeolitici în funcţie de temperatură, în reacţia de izomerizare a *o*-xilenului:

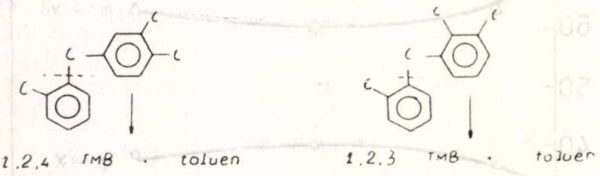
a — catalizator $HNaY_5$; *b* — catalizator $HNaM_{24}$; *c* — catalizator HNaZSM-5.

se admite că izomerizarea xilenilor se produce prin transferul intramolecular al grupei metil [19]. Astfel, izomerizarea *o*-xilenului în *m*-xilen se poate reprezenta prin schema:



Reacţia fiind monomoleculară, se poate considera că în desfăşurarea ei sînt implicate, eventual, numai constrîngeri sterice legate de accesul reactantului la centrii activi, precum şi de desorbţia produsului format din cavităţi şi pori.

În ceea ce priveşte reacţia de disproporţionare a xilenilor, cu formarea, în principal, de toluen şi trimetilbenzeni, se presupune că în acest caz intervin şi reacţii bimoleculare, cu formare de intermediari difenilmetanici — stări de tranziţie — de regulă puternic ramificaţi. Astfel, la disproporţionarea *o*-xilenului se pot forma doi intermediari, din care rezultă apoi 1,2,3- şi 1,2,4-TMB şi toluen, după schema:



Aceşti intermediari, impun împiedicări sterice în funcţie de dimensiunea porilor din zeoliţi, ceea ce conduce la modificarea distribuţiei componentelor în produsul izomerizat.

Viteza de disproporţionare a xilenilor va depinde, deci, nu numai de uşurinţa cu care pătrund în interiorul structurii, dar şi de posibilitatea de formare a intermediarilor difenilmetanici, foarte ramificaţi. Aceasta conduce la modificarea raportului între izomerizare şi disproporţionare şi, deci, a compoziţiei produselor de reacţie.

Reacţia de disproporţionare are loc intens pe catalizatorul $HNaY_5$ ($D/I = 1{,}07$ la 450°C), scade pe catalizatorul $HNaM_{24}$ ($D/I = 0{,}50$ la 450°C) şi nu are loc pe catalizatorul HNaZSM-5.

Distribuţia produselor de izomerizare, exprimată prin raportul *p*-xilen: *m*-xilen, variază în seria: HNaZSM-5 > $HNaM_{24}$ > $HNaY_5$

Cantitatea de trimetilbenzeni rezultată prin disproporţionare se situează în ordinea: 1,2,4-TMB > > 1,3,5-TMB > 1,2,3-TMB pentru zeoliţii $HNaY_5$ şi $HNaM_{24}$ şi este nulă pentru HNaZSM-5.

Concluzii

Studiile experimentale privitoare la izomerizarea *o*-xilenului pe zeoliţi decationizaţi $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ şi HNaZSM-5 au arătat că aceştia prezintă o conversie de pînă la 82,3%. Conversia *o*-xilenului în curent de hidrogen cît şi în curent de azot se situează în ordinea: $HNaM_{24}$ > $HNaY_5$ > HNaZSM-5.

Din analiza produşilor de reacţie rezultă că, pe lîngă reacţia de izomerizare, are loc şi reacţia de disproporţionare, din care rezultă toluen şi trimetilbenzeni. Raportul produşilor D/I este mai mare ca unitatea în cazul catalizatorului $HNaY_5$, mai mic ca unitatea în cazul catalizatorului $HNaM_{24}$ şi este nul pentru catalizatorul HNaZSM-5.

Distribuţia produşilor de izomerizare şi de disproporţionare este dependentă de structura catalizatorilor zeolitici, în special prin mărimea porilor şi cavităţilor.

Dependenta de temperatură este mică; componentul major în produsele de reacţie este *m*-xilenul. În ceea ce priveşte *p*-xilenul cantitatea formată variază după cum s-a arătat, fiind maximă pe zeolitul ZSM-5.

Bibliografie

1. GALLEI, E. Chem. Ing. Tech., **52**, nr. 2, 1980, p. 99.
2. BARTHOMEUF, D., „Molecular Sieves II", A.C.S. Symp., Ser. 40 1977, p. 453.
3. CHANG, C. D. şi SILVESTRI, A. J., J. Catal., 47, 1977, p. 249.
4. DEROUANE, E. G., NAGY, B. P., DEJAIFVE, P., VAN HOOF, J.H.C., SPEKMAN, B. P., VEDRINE, J. C. şi NACCACHE, C., J. Catal., **53**, 1978, p. 40
5. MORRISON, R. A., Brevet S.U.A. 3856872, 1974
6. HAAG, W. şi OLSON, D. H., Brevet S.U.A. 3856871. 1974
7. KEOWN, PH. E., MEYERS, C. şi WETHEROLD, R. G., Brevet S.U.A. 3751504, 1973
8. LEWIS, P. şi DWYER, F. G., Oil Gas J., **55**, nr. 40, 1977, p. 55.
9. LANEWALA, M. A. şi BOLTON, A. P., J. Org. Chem., **34**, 1969, p. 3 107.
10. GNEP, NGI, SUOR., TEJADA, I. şi GUISANET, M., Bull. Soc. Chem., 1982, p. 1.
11. POUTSMA, M. L., „Zeolite Chemistry and Catalysis" Ed. J. A. Rabo, A.C.S. Monograph, 171, Washington, 1976, p. 437.
12. UNSEREN, E. şi WOLF, A. P., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 1500.
13. RAŞEEV, S. şi OLTEANU, B., Rev. Chim., **28**, nr. 4, 1977, p. 319.
14. NAUM, N., ABABI, V., VITAN, F., BÎLBĂ N. şi KHIM, GEN WEN., Simpozionul „Zeoliţii în tehnologia chimică", Iaşi, 1983 p. 233.
15. BÎLBĂ, N., KIM, GEN WEN., ABABI V. şi NAUM, N. Simpozionul „Zeoliţii în tehnologia chimică, Iaşi, 1983, p. 40.
16. NAUM, N., Teză de doctorat, Iaşi, 1980.
17. WEISZ, P. B. şi FRILETTE, V. J., J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 382.
18. BRECK, D. W., „Zeolite Molecular Sieves", J.W. and Sons, New York, 1974, p. 350.
19. RABO, J. A., „Zeolite Chemistry and Catalysis', A.C.S., Washington, 1976, p. 755.

Intrat în redacţie 28. IX. 1985

VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN CIUGUREANU
CONSTANTIN BUDEANU

Sinteza unor azotiperite cu suport de esteri ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic

C.Z.: 547.466.6.07

În scopul obţinerii de noi substanţe cu acţiune antitumorală, funcţionînd ca alchilanţi, s-au sintetizat esteri la grupa α- şi β-carboxilică a acidului N-(p-aminobenzoil*-L*-asparagic. Aceştia au fost trecuţi în compuşi di-(β-hidroxietil)-aminici, prin condensare cu oxidul de etilen, în mediu de acid acetic diluat. Prin înlocuirea grupelor hidroxilice cu clor, s-au obţinut combinaţiile di-(β-cloretil-aminice corespunzătoare.

In order to obtain new antitumoural compounds acting as alkylating agents, some esters were synthesized, to the α- and β-carboxylic group of the N-(p-aminobenzoyl)-L-asparagic acid. These esters were then converted into di-(β-hydroxyethyl)-aminocompounds by condensation with ethylene oxide in a diluted acetic acid medium. By substituting the chlorine for the hydroxylic groups the corresponding di-(β-chloroethyl)-amino compounds were obtained.

С целью получения новых веществ с антиопухолевым действием, действующих как алкилянты были синтезированы эфиры на α-и β-карбоксильных группах N (п-аминобензоил)-L-аспарагиновой кислоты. Эти эфиры превращались в ди-(β-гидроксиэтил) аминные соединения путем конденсации с этиленоксидом в среде разбавленной уксусной кислоты. Замещением гидроксильных групп на хлор были получены соответствующие ди-(β-хлороэтил)-аминные соединения.

Între substanţele folosite în terapia antitumorală, un loc important îl ocupă şi unii derivaţi cu efect alchilant, cum sînt azotiperitele. Toxicitatea şi selectivitatea acestor substanţe depind în mare măsură de structura grupei citotoxice. Diminuarea toxicităţii extrem de mare a azotiperitei şi, în acelaşi timp, amplificarea activităţii farmacodinamice se pot realiza prin grefarea la azotul grupării aminice a unor radicali aril sau a unor aminoacizi şi peptide [1—18].

Cercetările privind corelaţia structură-activitate biologică, efectuate pe numeroase substanţe bioactive, permit alegerea, cu o bună aproximaţie, a celor mai potriviţi agenţi chimici pentru a fi grefaţi pe gruparea alchilantă. S-a studiat acidul *L*-asparagic, întrucît el joacă un rol important, în special în reglarea conţinutului de amoniac, prin participarea sa la ciclul ureei. Pe de altă parte, acidul *L*-asparagic este un omolog al acidului *L*-glutamic. Derivatul *p*-aminobenzoilat al acidului glutamic este o componentă a acidului folic, care îndeplineşte multiple funcţiuni în diferite metabolisme [19]. Din aceste considerente, se poate presupune că acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic ar putea exercita rolul de antagonist al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-glutamic în procesele canceroase.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL, dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU şi dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Clorura acidului p-nitrobenzoic (I)

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu refrigerent de reflux şi tub de clorură de calciu, se prepară o suspensie din 0,6 moli de acid *p*-nitrobenzoic în 200 ml clorură de tionil, peste care se adaugă 3—4 ml dimetilforamidă (sau 5 ml piridină) folosită drept catalizator. Amestecul se încălzeşte pe baie de apă, timp de 2 h.

Excesul de clorură de tionil s-a distilat mai întîi la presiune normală şi apoi, ultimele resturi, sub presiune redusă. Menţinînd conţinutul balonului la temperatura obişnuită timp de o oră, se precipită un produs solid de culoare galben-deschis. Produsul brut obţinut se solvă la fierbere în tetraclorură de carbon şi se filtrează la cald. Prin răcire la temperatura camerei şi adăugare de eter de petrol anhidru, se separă cantitativ produsul finit, care, după filtrare şi uscare, se topeşte la 73—74°C. Randament 96,8%.

Acidul N-(p-nitrobenzoil)-L-asparagic (II)

A fost obţinut prin condensarea acidului *L*-asparagic cu clorura acidului *p*-nitrobenzoic, în prezenţa unei soluţii de bicarbonat de sodiu [20].

Esterul di-[β-(bis-metil)-amino]-etilic al acidului N-(p-nitrobenzoil)-L-asparagic (III)

Într-un vas de reacţie prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator mecanic, pîlnie de picurare şi un sistem de încălzire, se introduc 0,02 moli acid *N*-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic, 50 ml acetonitril anhidru şi 0,04 moli N,N-dimetilaminoetanol. După dizolvarea reactanţilor, sub agitare continuă şi la temperatura de 18—20°C, se introduc, prin picurare, timp de 45 min, 0,04 moli N,N′-diciclohexilcarbodiimidă în 30 ml acetonitril anhidru. În tot timpul adăugării diciclohexilcarbodiimidei, se va urmări ca temperatura de lucru să nu depăşească 15—20°C. După introducerea întregii cantităţi de N,N′-diciclohexilcarbodiimidă, se mai continuă agitarea încă 30 min, sub refluxare. Se răceşte amestecul de reacţie la 10—12°C, se filtrează 1,3-diciclohexilureea formată, iar excesul de acetonitril se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Masa cristalină rezultată se tratează cu 50 ml soluţie bicarbonat de sodiu 3% şi se filtrează. Produsul brut obţinut se dizolvă la fierbere într-un amestec de alcool—apă (1:1), se decolorează cu cărbune şi se filtrează la cald. Prin răcire, se separă cristale galbene care, după filtrare şi uscare, se topesc la 132—134°C. Randament 77,12%.

Esterul di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului N-(p-nitrobenzoil)-L-asparagic (IV)

S-a obţinut în mod analog cu compusul (III), folosindu-se 0,02 moli acid N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic, 0,04 moli N,N′-dietilaminoetanol, 0,04 moli N,N′-diciclohexilcarbodiimidă şi 60 ml acetonitril anhidru. Purificarea s-a făcut din soluţie etanol—apă (1:1). Produsul este de culoare galben-deschis, se topeşte la 146—147°C şi s-a obţinut cu randament de 72,6%.

Esterul di-[β-(bis-metil)-amino]-etilic al acidului N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic (V)

a. Într-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator mecanic şi barbotor pentru hidrogen, se introduc 0,02 moli compus (III), 250 ml alcool etilic 95% şi 0,1 g PtO_2. Conţinutul balonului se încălzeşte la 50—60°C, timp de 70—90 min, sub agitare şi barbotare continuă de hidrogen gazos. După acest interval de timp, absorbţia hidrogenului încetează, reacţia fiind practic terminată. Se filtrează catalizatorul, iar alcoolul se distilează sub presiune redusă şi temperatură de 45—50°C. Produsul brut se purifică prin recristalizare, dintr-un amestec de alcool etilic—apă (1:5). După uscare în etuvă cu vid, timp de 8 h la temperatura de 40°C, produsul pur, de culoare galben-deschis, se topeşte la 120—122°C. Randament 83,25%.

b. Într-o autoclavă se introduc 0,02 moli compus (III), 250 ml alcool metilic absolut, 1,2 g Ni-Raney şi cu barbotare continuă de hidrogen se încălzeşte timp de 75—90 min la temperatura de 50—55°C. Se filtrează catalizatorul, iar alcoolul se distilează sub presiune redusă şi temperatură de 40—45°C. Produsul brut se solvă la fierbere într-un amestec de alcool metilic—apă (1:5), se adaugă cărbune şi se filtrează la cald. Prin răcire, se separă cristale de culoare galben-deschis care, după filtrare şi uscare, se topesc la 120—122°C. Randament 86%.

Esterul di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic (VI)

A fost obţinut, în mod analog cu compusul (V) (după metoda *b*), plecînd de la 0,02 moli produs (IV), 1 g Ni-Raney şi 200 ml alcool etilic anhidru. Purificarea s-a făcut din soluţie alcool etilic—apă (1:3). Produsul este de culoare galben-deschis şi se topeşte la 124—126°C. Randament 84,2%.

Esterul di-[β-(bis-metil)-amino]-etilic al acidului N-[p-bis-(2-hidroxietil)-aminobenzoil]-L-asparagic (VII)

Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, se prepară o suspensie din 0,02 moli de ester (V), 100 ml apă distilată şi 80 ml acid acetic glacial, la care se adaugă 40 ml etilenoxid. Amestecul se menţine timp de 24 h la temperatura camerei sub agitare intermitentă, după care se neutralizează cu bicarbonat de sodiu. Produsul uleios format se extrage cu 100 ml acetat de etil şi se spală de mai multe ori cu apă distilată, într-o pîlnie de separare.

Acetatul de etil se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează şi apoi se distilează la presiune scăzută şi la o temperatură de 40—50°C, pînă la un volum de 20—25 ml. Prin răcire, acesta separă o masă vîscoasă, care, prin recristalizare dintr-un amestec de benzen şi eter de petrol (1:3), se transformă într-un produs cristalin incolor, cu punct de topire 92—94°C. Randament 70,4%.

Esterul di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului N-[p-bis-(2-hidroxietil)-aminobenzoil]-L-asparagic (VIII)

S-a obţinut, în mod analog cu compusul (VII), folosindu-se 0,02 moli de ester (VI), 100 ml apă distilată, 100 ml acid acetic glacial şi 40 ml etilenoxid. Purificarea s-a făcut dintr-un amestec de benzen şi eter etilic anhidru (1:1). Produsul este de culoare gri-deschis, se topeşte la 102—103°C şi s-a obţinut cu randament de 73%.

Esterul di-[β-(bis-metil)-amino]-etilic al acidului N-[p-bis-(2-cloretil)-aminobenzoil]-L-asparagic (IX)

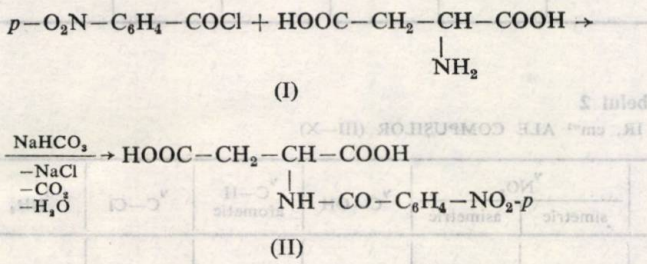
Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux se introduc 0,012 moli de ester (VII), 7 ml oxiclorură de fosfor şi 100 ml dioxan anhidru. Conţinutul balonului se încălzeşte la 75—80°C pe baie de apă, timp de 90 min. După răcire, produsul de reacţie, sub formă unei soluţii omogene, se toarnă într-un fir subţire peste 100 g de gheaţă pisată. Se adaugă o soluţie concentrată de acetat de sodiu pînă la *p*H = =2,5 şi apoi se încălzeşte timp de 45 min la temperatura de 45—50°C, cînd se separă un produs solid. Precipitatul se filtrează şi se usucă în etuvă la temperatura de 50°C. Produsul brut se solvă la cald în cloroform, se tratează cu cărbune şi se filtrează. Din filtrat, prin adăugare de benzen, se separă un produs solid, de culoare galben-deschis. Produsul purificat în acest mod, după uscare, se topeşte la 170—173°C. Randament 60,3%.

Esterul di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului N-[p-bis-(2-cloretil)-aminobenzoil]-L-asparagic (X).

S-a obţinut, în mod analog cu produsul (IX), pornind de la 0,012 moli de ester (VIII), 7 ml oxiclorură de fosfor şi 100 ml dioxan anhidru. Produsul obţinut este solid, de culoare galben-deschis şi se topeşte la 175—177°C. Randament 64,7%.

Rezultate şi discuţii

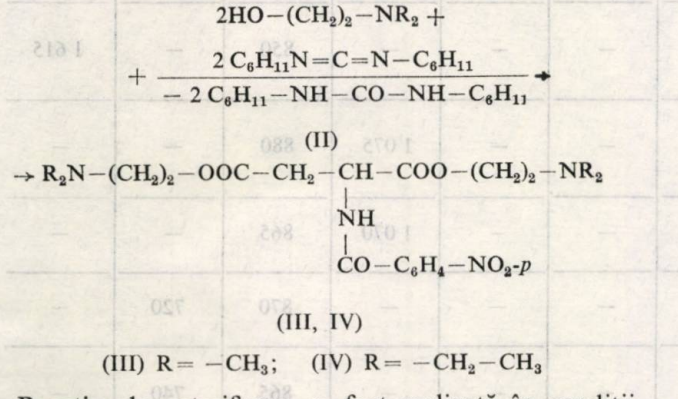
Studiile întreprinse în scopul stabilirii mecanismului de acţiune a substanţelor chimice în organism consemnează o mare varietate de factori responsabili de activitatea farmacodinamică a acestora. Alături de caracteristicile mediului biologic, bioactivitatea este influenţată de compoziţia şi structura chimică a substanţei. Este cunoscut faptul că substanţele bioactive, de cele mai multe ori, se scindează sub acţiunea factorilor biochimici, fragmentele rezultate interacţionînd cu substratul biologic. Plecînd de la aceste premize, s-a sintetizat o serie de substanţe derivate de la acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic, pe care s-au grefat diferite grupări bioactive. Pentru obţinerea combinaţiilor de acest tip s-a sintetizat mai întîi acidul *N*-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic(II), prin condensarea clorurii acidului *p*-nitrobenzoic(I) (clorură obţinută în noi condiţii experimentale, cu randament superior în produs finit) cu acidul *L*-asparagic, în prezenţa unei soluţii de biocarbonat de sodiu [20]:



(I)

(II)

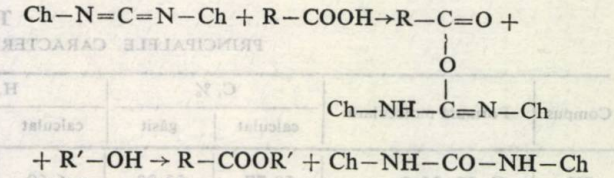
Prin tratarea acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (II) cu N,N-dimetilaminoetanol şi N,N-dietilaminoetanol, în mediu de acetonitril şi în prezenţa N,N'-diciclohexilcarbodiimidei, la temperatura de 18—20°C, s-au obţinut diesterii corespunzători: esterul di-[β-bis (metil)-amino]-etilic al acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (III) şi esterul di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului *N*-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (IV):



(III, IV)

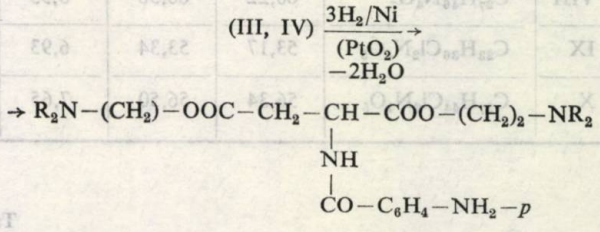
(III) R= $-CH_3$; (IV) R= $-CH_2-CH_3$

Reacţia de esterificare a fost realizată în condiţii blînde, ca urmare a acţiunii favorabile a N,N'-diciclohexilcarbodiimidei [21]. Într-o primă etapă, are loc un proces de adiţie a grupării carboxilice la dubla legătură >C=N—, cu formarea unui intermediar de tip eteric. Ca urmare a sistemului de conjugare instalat în acest intermediar, se creează la carbonul grupei carboxilice un centru de reacţie, unde atacă gruparea RO^- de la alcool, concomitent cu ruperea legăturii C—O şi fixarea protonului la cel de-al doilea atom de azot. Se formează astfel esterul şi N,N'-diciclohexilureea:



unde Ch=$-C_6H_{11}$

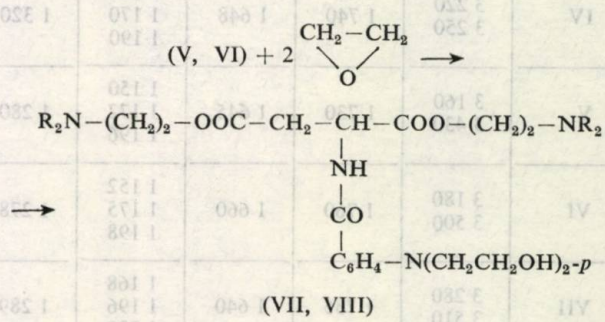
Prin reducerea în soluţie de alcool etilic a grupei nitro de la esterii (III) şi (IV) cu hidrogen gazos, în prezenţa platinei sau a nichelului drept catalizator, s-au obţinut esterii di-[β[(bis-metilamino]-etilic al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (V) şi di-[β-(bis-etil)-amino]-etilic al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic (VI):



(V, VI)

(V) R= $-CH_3$; (VI) R= $-CH_2-CH_3$

Pentru transformarea grupei amino în grupă di(β-cloretil)-aminică s-au sintetizat intermediarii di-(β-hidroxietil)-aminici corespunzători (VII, VIII) prin tratarea compuşilor aminici (V, VI) cu oxid de etilen, în mediu de acid acetic diluat:



(VII, VIII)

(VII) R=$-CH_3$; (VIII) R=$-CH_2-CH_3$

Prin înlocuirea grupelor hidroxilice din compuşii di-(β-hidroxietil)-aminici cu clor, se obţin combinaţiile di-(β-cloretil)-aminice corespunzătoare.

În acest sens, s-a efectuat reacţia de clorurare a esterilor di-[β-(bis-metil)-amino]-etilic al acidului N-[*p*-bis-(2-hidroxietil)-aminobenzoil]-*L*-asparagic (VII) şi di-[β-)*bis*-etil)-amino]-etilic al acidului N-[*p*-bis-(2-hidroxietil)-aminobenzoil]-*L*-asparagic (VIII) cu aju-

torul oxiclorurii de fosfor, după unul din procedeele cunoscute în literatură pentru astfel de reacţii [22—24.] Prin tratarea compuşilor (VII, VIII) cu oxiclorură de fosfor în mediu de dioxan anhidru, s-au obţinut esterii di-[β-(*bis*-metil)-amino]-etilic al acidului N-[*p*-bis-(2-cloretil)-aminobenzoil]-*L*-asparagic (IX) şi di-[β-(*bis*-etil)-amino]-etilic al acidului N-[*p*-bis-(2-cloretil)-aminobenzoil]-*L*-asparagic (X):

(VII, VIII) + $POCl_3$ ⟶

⟶ $R_2N-(CH_2)_2-OOC-CH_2-CH(NH-CO-C_6H_4-N(CH_2CH_2Cl)_2-p)-COO-(CH_2)_2-NR_2$

(IX, X)

(IX) R = CH_3; (X) R = $-CH_2-CH_3$

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUŞILOR (III—X)

Compus	Formulă moleculară	C, %		H, %		N, %		Cl, %		Temperatură de topire, °C
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
III	$C_{19}H_{28}N_4O_7$	53,77	53,93	6,60	6,77	13,20	13,40	—	—	133—134
IV	$C_{23}H_{36}N_4O_7$	57,50	57,77	7,50	7,92	11,66	11,93	—	—	146—147
V	$C_{19}H_{30}N_4O_5$	57,86	58,13	7,61	7,72	14,21	14,47	—	—	120—122
VI	$C_{23}H_{38}N_4O_5$	61,63	61,49	8,44	8,70	12,44	12,82	—	—	124—126
VII	$C_{23}H_{38}N_4O_7$	57,26	57,55	7,88	8,07	11,61	12,04	—	—	92—94
VIII	$C_{27}H_{46}N_4O_7$	60,22	60,58	8,55	8,67	10,40	10,69	—	—	102—103
IX	$C_{23}H_{36}Cl_2N_4O_5$	53,17	53,34	6,93	7,30	10,78	11,03	13,68	13,96	170—173
X	$C_{27}H_{44}Cl_2N_4O_5$	56,34	56,50	7,65	7,83	9,73	10,01	12,34	12,63	175—177

Tabelul 2

VIBRAŢII CARACTERISTICE ÎN IR, cm^{-1} ALE COMPUŞILOR (III—X)

Compus	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$ ester	$\nu_{C=O}$ amidic	ν_{C-O-C}	ν_{C-N} terţ	ν_{NO_2} simetric	ν_{NO_2} asimetric	ν_{C-OH}	ν_{C-H} aromatic	ν_{C-Cl}	δ_{NH_2}
III	3 252 3 400	1 735	1 640	1 154 1 195 1 200	1 300	1 355	1 535	—	840	—	—
IV	3 220 3 250	1 740	1 648	1 152 1 170 1 190	1 320	1 352	1 530	—	850	—	—
V	3 160 3 430	1 730	1 645	1 150 1 172 1 196	1 280	—	—	—	825	—	1 606
VI	3 180 3 500	1 760	1 660	1 152 1 175 1 198	1 278	—	—	—	850	—	1 615
VII	3 280 3 510	1 735	1 640	1 168 1 196 1 200	1 289	—	—	1 075	880	—	—
VIII	3 360 3 455	1 732	1 620	1 162 1 190	1 300	—	—	1 070	865	—	—
IX	3 306 3 344	1 734	1 630	1 190 1 205	1 320	—	—	—	870	720	—
X	3 200 3 300	1 730	1 640	1 150 1 170 1 200	1 306	—	—	—	865	740	—

Produşii sintetizaţi au fost purificaţi prin recristalizare din solvenţi adecvaţi. Punctele de topire sînt fixe, iar randamentele variază între 60—86%. Structura noilor compuşi obţinuţi (III—X) a fost determinată pe baza analizelor elementare şi prin analiză spectrală în IR. Rezultatele analizei elementare sînt prezentate în tabelul 1.

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate [25] sînt prezentate în tabelul 2.

Compuşii prezentaţi au caracteristici structurale de interes biologic, ei putînd funcţiona ca antimetaboliţi sau alchilanţi.

Utilizarea esterilor (V) şi (VI) ca agenţi de transport al grupării citotoxice în ţesutul tumoral poate conferi compuşilor (IX), (X) o toxicitate redusă şi selectivitate mai mare. Se explică acest fapt deoarece, pe lîngă efectul alchilant în procesele canceroase, derivaţii pot prezenta şi un efect antagonist al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic.

Concluzii

Au fost sintetizate 8 noi combinaţii organice, prin transformarea, atît a grupelor carboxilice, cît şi a grupării aminice din acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic.

În toţi compuşii sintetizaţi, grupările carboxilice din acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic au fost esterificate cu dimetilaminoetanol, respectiv, dietilaminoetanol în prezenţa N,N'-diciclohexilcarbodiimidei.

La o parte din esteri, gruparea aminică a fost fie hidroxietilată, fie cloretilată.

Prin aceste transformări, s-au obţinut compuşi chimici, care conţin în moleculă mai multe grupări bioactive, avînd ca suport esteri ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic. Compuşii au fost caracterizaţi prin analiză fizico-chimică şi spectrală în IR.

Bibliografie

1. BERGEL, F. şi STOCK, A. J., J. Chem. Soc., 1957, p. 4563.
2. PAULIUKONIS, A. A., KARPOVICIUS, J. K., KILDIŞEVA, V. O, şi KNUNIANŢ, I. I., Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S., Otdel. Khim. Nauk. 1969, p. 133.
3. PUŞKAREVA, V. Z., LARIONOV, F. L., ALFEEVA, V. E. şi KRUPENOVA, V. I., Zhur. Obschei Klim., 33, 1963, p. 3379.
4. RODINA, B. L., UVAROVA, M. M. şi PUŞKAREVA, V. Z., Zhur. Obshchei Khim., 34, 1964, p. 2140.
5. SKODINSKAIA, N. E., EGUJINSKAIA, V. P., VASINA, O. S. şi KURDIUMOVA, K. M., Zhur. Obschei Khim., 32, 1966, p. 1205.
6. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, S.I.c. 18, nr. 2, 1972, p. 169.
7. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V., IANCU, I., DĂNEŢ, D. şi DĂNEŢ, R., Rev. medico-chirurgicală, Iaşi, 77, 1973, p. 817.
8. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, S.I.c, 20, nr. 2, 1974, p. 207.
9. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, S.I.c, 20, nr. 1, 1974, p. 59.
10. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., Bul. Inst. polit. Iaşi, S.II.c, 24, nr. 1—2, 1978, p. 95.
11. ŞUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. şi APOSTOLESCU, M., Bul. Inst. polit. Iaşi, S.II.c, 15, nr. 3—4, 1979, p. 85.
12. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V., IORGA, T. şi CECAL, A., Rev. Farmacia, Bucureşti, 28, nr. 1, 1980, p. 1.
13. ŞUNEL, V., HERDAN, J., BUDEANU, C. H., DĂNEŢ, R. şi APOSTOLESCU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 12, 1981, p. 1163.
14. CIUGUREANU, C., ŞUNEL, V., BUDEANU, C. H., DĂNEŢ, D. şi DĂNEŢ, R., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr. 11, 1979, p. 1073.
15. ŞUNEL, V. APOSTOLESCU, M., BUDEANU, C. H. şi DĂNEŢ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 1, 1982, p. 1099.
16. NĂSTASĂ, V., ŞUNEL, V. şi DĂNEŢ, R., Rev. Medico-chirurgicală, Iaşi, 87, 1983, p. 619.
17. ŞUNEL, V. şi CECAL, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 5, 1984, p. 394.
18. SUNEL, V., IVAS, E. şi BUDEANU, C. H., Bul. Inst. polit. Iaşi, S.II.c, 31, nr. 1—4, 1985, p. 57.
19. LARIONOV, F. L., „Derivaţii acidului folic", Ed. Medicală, Bucureşti, 1963.
20. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, S.I.c. 15, nr. 1, 1969, p. 67.
21. MATHIAS, L. J., Synthesis, 1979, p. 561.
22. DREFAHL, G. şi KÖNING H. K., Chem. Ber., 87, 1954, p. 1628.
23. BUDEANU, C. H. şi DRUŢĂ, I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi S.I.c, 10, nr. 1, 1964, p. 45.
24. USBECK, G. A., JONES, W. şi ROBINS, K. R., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 1113.
25. AVRAM, M. şi MATEESCU, D., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimie organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 8.VII.1985

brevete

LUBRIFIANT PENTRU TURNAREA ÎN FORME A METALELOR NEFEROASE

Brevet R.S.R. nr. 86767

Invenţia se referă la un lubrifiant emulsionabil cu apa, folosit pentru ungerea matriţelor la turnarea şi prelucrarea la temperaturi ridicate a metalelor neferoase şi a aliajelor lor.

Lubrifiantul este constituit dintr un amestec format din: 6—8,5% gr. oleină tehnică, 18—22% gr. ulei mineral emulsionabil, 6—10% gr. polietilenglicol cu greutatea moleculară de 600; 10—16% izooctilfenat oxietilat cu 7 sau 8 moli oxid de etilenă; 20—24% gr. grafit coloidal, 25—35% gr. silicat de sodiu şi 1±0,2% gr. amoniac soluţie 25%.

Lubrifiantul prezintă următoarele avantaje:

— asigură lubrifierea matriţelor şi a altor utilaje de prelucrare la cald, formînd o peliculă uniformă pe suprafaţa acestora;

— este emulsionabil cu apa în proporţie nelimitată;

— asigură un consum specific redus de produs în operaţia de prelucrare la cald a metalelor;

— asigură o răcire rapidă şi uniformă;

— asigură o suprafaţă uniformă pieselor turnate, fără a mai fi necesare finisări ulterioare;

— nu degajă vapori nocivi în timpul utilizării;

— pentru fabricarea lui este necesar un consum redus de energie, tehnologia este simplă şi nepericuloasă.

Dosar nr. 111038
Data înregistrării: 24.05.1983
Data publicării: 30.04.1985
Int. Cl.[3]: C10M1/08/ /
C10M1/14/ /
C10M1/50

Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Rafinării — Ploieşti
Titular: Combinatul Petrochimic — Teleajen, judeţul Prahova

MARIA GIURGINCA
GHEORGHE IVAN
AURELIA MEGHEA
ALEXANDRU T. BALABAN

Comportarea termică a unor nitrozoderivaţi aromatici în matrice de elastomer. Spectre în IR, UV-Viz şi RES

C.Z.: 678.028:547.433

Nitrozoderivaţii aromatici sînt utilizaţi ca auxiliari pentru prelucrarea elastomerilor, în scopul îmbunătăţirii unor parametri fizico-mecanici ai vulcanizatului şi a rezistenţei coezive a elastomerului crud. Lucrarea abordează investigarea interacţiunii unor C-nitrozo şi N-nitrozo derivaţi cu elastomeri de uz general prin metode spectrale (infraroşu, ultraviolet-vizibil şi rezonanţă electronică de spin) în scopul de a diferenţia şi a preciza mecanismul interacţiuni lor cu catena elastomerului.

Aromatic nitroso compounds are used as additives for elastomers in order to improve the physico-mechanical parameters of the vulcanisate and the cohesive resistance of the crude elastomer. The present paper reports results of spectral investigations (infrared, ultraviolet-visible, and electron spin resonance spectroscopy) for the interaction between C-nitroso or N-nitroso compounds and elastomers of general purpose in order to discriminate these interactions and to obtain information on the mechanism by which the elastomer chain interacts with such additives.

Ароматические нитрозосоединения применяются как добавки при переработке эластомеров с целью улучшать некоторые физико-механические характеристики влуканизата и когезивную прочность сырого эластомера. Работа касается изучения интеракции некоторых С-нитрозо и N-нитрозо производных с эластомерами общего назначеия с помощью спектральных методов (ИК, УФ-видимый ЭТР), с целью различить их и установить механизм их взаимодействия с эластомерной цепью.

Pentru realizarea unei mai bune dispersii a negrului de fum în matricea elastomerului, în vederea obţinerii unui complex de proprietăţi flzico-mecanice ale vulcanizatului, precum şi pentru îmbunătăţirea rezistenţei coezive a cauciucului, se încorporează în compoziţie nitrozoderivaţi aromatici.

Deşi utilizarea lor este cunoscută de circa 70 de ani [1], interesul pentru aprofundarea interacţiunii acestor produse cu elastomerii şi cu cupluri elastomer-negru de fum se justifică sub aspect teoretic şi practic, avîndu-se în vedere că prin utilizarea nitrozoderivaţilor aromatici în compoziţii de cauciuc se pot obţine modificări convenabile ale unor parametri caracteristici, ca: modulul, duritatea şi rezistenţa la abraziune, precum şi micşorarea tendinţei de prevulcanizare a compoziţiei respective. Sub aspect teoretic, aceste efecte datorate îmbunătăţirii ranforsării au fost puse pe seama stabilirii unei legături chimice între nitrozoderivat şi macromoleculă, respectiv între elastomer, nitrozoderivat şi negru de fum, lămurirea mecanismului acestui proces complex constituind o importantă problemă în studiul general al modificării poliizoprenului [2—7].

În acest articol s-a studiat interacţiunea dintre unii nitrozoderivaţi aromatici şi elastomeri de uz general într-un domeniu de temperaturi utilizate practic în prelucrarea cauciucului, în scopul de a se diferenţia între ei compuşii C-nitrozo şi N-nitrozo şi de a se preciza mecanismul interacţiunii lor cu catena elastomerului.

Partea experimentală

Pentru investigare s-au utilizat următoarele materii prime şi solvenţi:

— cauciuc natural tip RSS_1 (Malaesia);

— cauciuc polibutadienic tip SKD (U.R.S.S.) cu un conţinut de 92% unităţi *cis*-1,4;

— nitrozoderivaţi de puritate tehnică (tabelul 1);

Dr. ing. MARIA GIURGINCA şi dr. ing. GHEORGHE IVAN, Institutul de Cercetare Prelucrare Cauciuc şi Mase Plastice — Bucureşti.
Dr. chim. AURELIA MEGHEA şi prof. dr. doc. ALEXANDRU T. BALABAN, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

NITROZODERIVAȚI STUDIAȚI

Simbol	Denumirea	Formula
1	N-Nitrozodifenilamina	$C_6H_5—N(NO)—C_6H_5$
2	*p*-Nitrozodifenilamina	$ON—C_6H_4—NH—C_6H_5$
3	N,4-Dinitrozodifenilamina	$ON—C_6H_4—N(NO)—C_6H_5$

— solvenți cu puncte de fierbere acoperind domeniul 80—150°C (benzen, toluen, xilen).

Caracterizarea produselor inițiale și a celor rezultate în timpul experimentelor s-a realizat prin înregistrarea spectrelor în infraroșu (aparat Perkin Elmer-577, S.U.A.), în ultraviolet-vizibil (aparat Specord UV-VIZ, R.D.G.) și prin spectroscopie de rezonanță electronică de spin (aparat ART-6, R.S.R.).

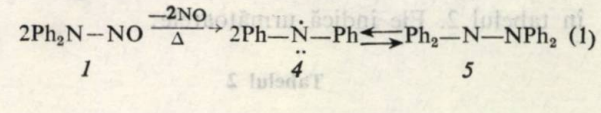
Testele RES au fost executate în soluție benzenică, lucrîndu-se cu un raport nitrozoderivat : elastomer 1:100 p. masă.

Rezultate și discuții

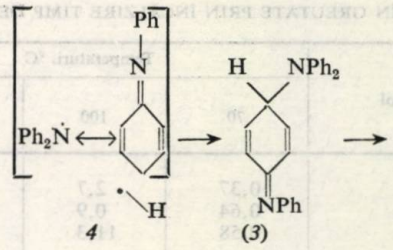
1. *Comportarea termică a nitrozoderivatului*

Nitrozoderivatul (1 g) a fost dizolvat în 100 ml solvent și a fost supus refluxării timp de 2 h la temperaturi de 110°C (solvent toluen) și 138°C (solvent *p*-xilen). După răcire, s-au înregistrat spectrele RES pentru probele ca atare și pentru aceleași probe tratate cu oxidanți (bioxid de plumb și iod), în vederea determinării stabilității chimice și termice a fiecărui nitrozoderivat, precum și a identificării și, eventual, a izolării radicalilor formați.

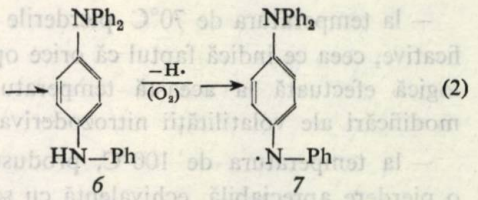
Înregistrarea spectrului RES a indicat faptul că derivații monofuncționali C-nitrozo și N-nitrozo prezintă o comportare diferită la o temperatură ridicată, și anume numai proba rezultată din compusul N-nitrozo (*1*) a condus la apariția unui semnal RES, care în prezența iodului s-a intensificat și pe care s-a putut distinge o parțială rezolvare hiperfină de cinci componente provenite din interacțiunea a două nuclee echivalente de azot. Aceasta indică faptul că, la temperatură ridicată, legătura nitrozaminică se scindează și are loc formarea unui radical *4*, care poate dimeriza, dînd fie (reacția 1) un compus de tip hidrazinic *5* (care cu iodul dă un complex cu transfer de sarcină), fie un compus tip *p*-fenilendiaminic *6*, care poate fi transformat oxidativ într-un radical diarilaminil *7* (reacția 2):



(1)



(3)



(2)

De asemenea, poate avea loc o transpoziție termică a tetrafenilhidrazinei *5*, ducînd la diamina *6* și radicalul *7*. Formarea prin această transpoziție a radicalului *7* caracterizat prin constanta de cuplare $a_N = 6$ Gauss (G_S) a fost semnalată de literatură [8].

Produsele de oxidare ale difenilaminei prezintă și ele paramagnetism, datorită conjugării extinse; este posibil ca suprapunerea parțială a produsului de oxidare a aminei și a derivatului hidrazinic să împiedice rezolvarea mai bună a spectrului RES. Caracteristic radicalului obținut din produsul *1* este constanta de cuplare $a_N = 5{,}23$ G_S.

Derivatul C-nitrozo monosubstituit *2* refluxat în aceleași condiții nu a prezentat semnal RES detectabil. Pornind de la presupunerea că ambele substanțe *1* și *2* ar putea capta radicali dînd nitroxizi, s-a încercat captarea acestora cu fenilmalonat de etil în prezență de oxigen și trietilamină, în mediu de metanol, prin refluxare timp de o oră [9]. Deși reacția aceasta este specifică pentru radicali captați cu nitrozobenzen și derivații acestuia, în cazul compușilor studiați nu s-au pus în evidență specii radicalice.

Derivatul *3*, care conține o grupare C-nitrozo și alta N-nitrozo, a prezentat o comportare intermediară între cele două produse monosubstituite, în sensul că la temperatura de 110°C s-a obținut un semnal RES slab, cu constanta de cuplare de 10 G, iar la temperatura de 130°C, semnalul nu a fost detectabil, motiv pentru care produsul *3* nu a fost utilizat în reacția cu elastomerul.

Paralel s-au efectuat determinări pe compușii nitrozo privind pierderile în greutate suferite la diferite temperaturi din domeniul 70—130°C, deter-

minări care au fost urmate de analiza spectrală în IR și UV-Viz. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Ele indică următoarele:

Tabelul 2

PIERDERI ÎN GREUTATE PRIN ÎNCĂLZIRE TIMP DE DOUĂ ORE

Simbol	Temperaturi, °C		
	70	100	130
1	0,37	2,7	12,9
2	0,64	0,9	4,4
3	0,58	11,3	13,4

— la temperatura de 70°C pierderile sînt nesemnificative, ceea ce indică faptul că orice operație tehnologică efectuată la această temperatură nu aduce modificări ale volatilității nitrozoderivatului;

— la temperatura de 100°C, produsul *3* prezintă o pierdere apreciabilă, echivalentă cu scindarea unui grup NO (probabil cel de tip N—NO); această comportare pare să nu-i confere nitrozoderivatului *3* aplicabilitate;

— la temperatura de 130°C, singurul compus care nu prezintă pierderi semnificative este derivatul C-nitrozo monosubstituit; valorile pierderilor suferite de ceilalți derivați nitrozo sînt echivalente cu scindarea unei unități de tip NO.

Înregistrarea spectrelor electronice (tabelul 3) indică modificări survenite pe benzile N—NO și C—NO pentru toți compușii. Astfel, în cazul produsului *1* formarea benzii de la 555 nm ar putea fi o indicație a prezenței unui sistem aromatic polinuclear. Produsul *2* nu suferă modificări, iar în cazul *3* tot partea aminică pare afectată, oxidarea conducînd la apariția benzilor de la 417 și 575 nm, în timp ce banda de la 330 nm (tranziție $n \rightarrow \pi$ a grupării nitrozaminice) dispare.

Tabelul 3

MAXIME DE ABSORBȚIE (nm) ÎN DOMENIUL UV — Viz ALE PROBELOR ÎNCĂLZITE 2 h LA 130°C

Simbol	Inițial	Încălzit
1	238; 294; 400	225; 285; 555
2	260; 417; 715	260; 400; 715
3	240; 286; 330; 408; 715	275; 417; 575; 700

În spectrele în IR, s-a constatat, la încălzirea compusului *2*, dispariția benzii de la 3400 cm^{-1} (νNH); la *1* și *3* dispar benzile din zona 1 300—1 470 cm^{-1} (νNO), ceea ce s-ar datora modificării survenite pe grupele N—NO; în cazul compusului *3*, apariția unei benzi la 3 380 cm^{-1} poate fi un argument în favoarea formării unei amine secundare.

2. Comportarea termică a sistemului elastomer-nitrozoderivat

În soluții benzenice de concentrație 1% elastomer se introduc compușii *1* și *2* în proporție de 1 parte la 100 p. elastomer; se agită pînă la dizolvarea completă a nitrozoderivatului. Apoi se pregătesc filme din fiecare tip de elastomer (izoprenic și butadienic) prin îndepărtarea solventului, filme care se țin în etuvă la temperaturi de 80—150°C, timp de 1—2 h, după care se înregistrează spectrul RES [10].

Pentru elucidarea mecanismului, în aceleași condiții s-a lucrat cu difenilpicrilhidrazil (DPPH) și N'-benzensulfonil-N,N'-bis-(3,5-di-*terț*-butilfenil)-hidrazil ($Ar_2N—\dot{N}—SO_2Ph$). Ca probe-martor s-au folosit filme pregătite din cei doi elastomeri în aceleași condiții ca cele menționate, dar fără nitrozoderivat.

În condițiile de temperatură alese, elastomerii-martor nu au prezentat semnal RES detectabil; de aceea, în probele care au urmat, semnalul RES a fost atribuit radicalilor proveniți din nitrozoderivat și din interacțiunea acestuia cu radicalii formați în mediu de elastomer.

Datele RES obținute sînt prezentate în tabelul 4. Din aceste date rezultă că, în ambele tipuri de elastomeri, la interacțiunea cu compusul *2* se obține un spectru din trei linii largi, echidistante și de aceeași intensitate (fig. 1, *a*). După 110°C semnalul se șterge.

Tabelul 4

CARACTERISTICILE SPECTRALE RES

Temperatura, °C	Cauciuc izoprenic				Cauciuc butadienic			
	compus *1*		compus *2*		compus *1*		compus *2*	
	nr. linii	*I**	nr. linii	*I**	nr. linii	*I**	nr. linii	*I**
80	5	34	3	15	5	26	3	20
90	5	190	3	52	5	55	3	15
110	5	622	—	—	5	1153	1	25
130	5	2546	—	—	5	630	—	—
150	5	62	—	—	5	130	—	—

* Amplitudinea liniei de vîrf — la vîrf experimată în unități arbitrare.

Compusul *1* în matrice de elastomer conduce la formarea unui radical a cărui intensitate este maximă în poliizopren, la 130°C, și în polibutadienă, la 110°C; raportul intensităților celor 5 linii este 1:2:3:2:1 (fig. 1, *b*).

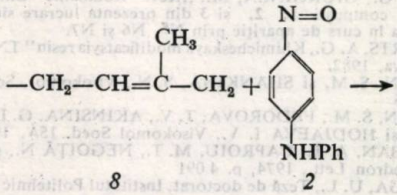
Pentru atribuirea acestor semnale s-au calculat parametrii spectrali, folosind ca radical-etalon peroxilamindisulfonatul de potasiu cu factorul $g = 2{,}0055$ și constanta de scindare hiperfină pe azot $a_N = 13$ G_s. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

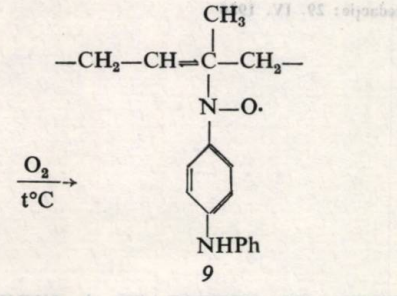
PARAMETRII SPECTRELOR RES

Proba	Parametrii RES		
	g	a_N, Gs	a_H, Gs
1 în cauciuc butadienic (110°C)	2,0029	5,06	—
2 în cauciuc izoprenic (90°C)	2,0056	11,37	—
2 în cauciuc butadienic (110°C)	2,0056	10,4	—
DPPH în cauciuc izoprenic (70°C)	2,0037	9,06	—
$Ar_2N—NH—SO_2C_6H_5$ în cauciuc izoprenic (20°C)	2,0055	9,25	2,25 1,40

În cazul compusului *2* (*p*-nitrozodifenilamina), spectrul de trei linii este caracteristic pentru un radical nitroxilic. Constanta mare de scindare hiperfină pe azot indică o puternică localizare a electronului impar pe gruparea nitroxilică, influenţată şi de interacţiunea cu catena elastomerului, interacţiune reprezentată prin secvenţa de reacţii [11, 12]:



8 *2*



9 (3)

Rezultă că tripletul observat caracterizează radicalul nitroxilic *9* format prin adiţia radicalilor alilici *8*, proveniţi din elastomer la nitrozoderivat; radicalul *9* are constanta de cuplare de 10,4 G_s în cauciuc butadienic şi 11,37 G_s în cauciuc izoprenic, valori ce concordă cu datele din literatură [12, 13]. Liniile largi împiedică apariţia cuplărilor hiperfine cu hidrogenul alifatic şi cu cei aromatici.

Pentru compusul *1*, cele cinci linii sînt atribuite interacţiunii a două nuclee de azot echivalente, provenite din resturi radicalice ce se stabilizează prin dimerizare, conducînd la un hidrazil, identic cu cel preparat de autori pe cale chimică, prin oxidarea tetrafenilhidrazinei *5* cu bioxid de plumb. Acest radical există în matricea de elastomer, dar fără a interacţiona cu ea. Intensitatea deosebit de mare a semnalului radicalului pînă la temperaturi relativ ridicate permite ca acesta să fie atribuit unei structuri cu stabilitate termică crescută.

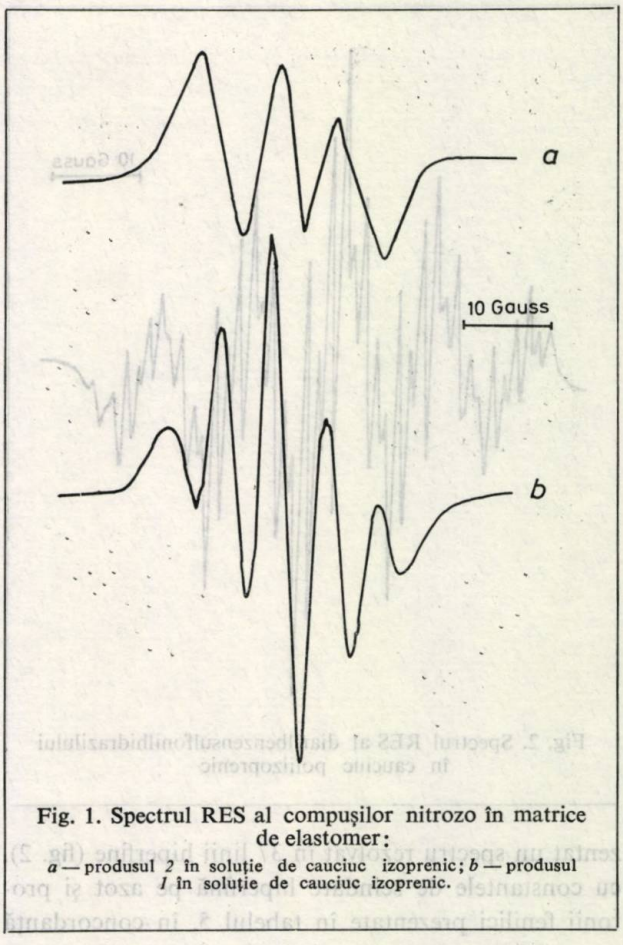


Fig. 1. Spectrul RES al compuşilor nitrozo în matrice de elastomer:
a — produsul *2* în soluţie de cauciuc izoprenic; *b* — produsul *1* în soluţie de cauciuc izoprenic.

Pentru confirmarea acestei ipoteze, au fost testaţi, în matrice de elastomer, doi radicali de tip hidrazil, şi anume: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) şi N'-benzensulfonil-N,N'-*bis*-(3,5-di-*terţ*-butilfenil)-hidrazil, ultimul ales pentru a evidenţia şi scindarea hiperfină provenită de la protonii fenilici.

Spectrele RES ale DPPH în matrice de elastomer izoprenic indică o alură similară spectrelor obţinute în prezenţa compusului *1*; semnalele DPPH au fost puse în evidenţă pînă la temperaturi de 60—80°C, la 90°C ele ştergîndu-se. Deşi asemănătoare, constanta de scindare pe azot a_N este mult diminuată la derivatul *1*, indicînd o delocalizare importantă a electronului impar pe inelele aromatice. Acest lucru se poate datora tendinţei de coplanaritate a tetrafenilhidrazinei (*5*) faţă de DPPH, pentru care s-a demonstrat rotaţia restrînsă în jurul legăturii hidrazinice, cu stabilizarea unei conformaţii necoplanare [14].

Radicalul diarilbenzensulfonilhidrazil în soluţie de cauciuc izoprenic, la temperatura camerei, înregistrat imediat, a condus la un spectru de 5 linii largi, similar cu spectrul DPPH; după 2 h, aceeaşi probă a pre-

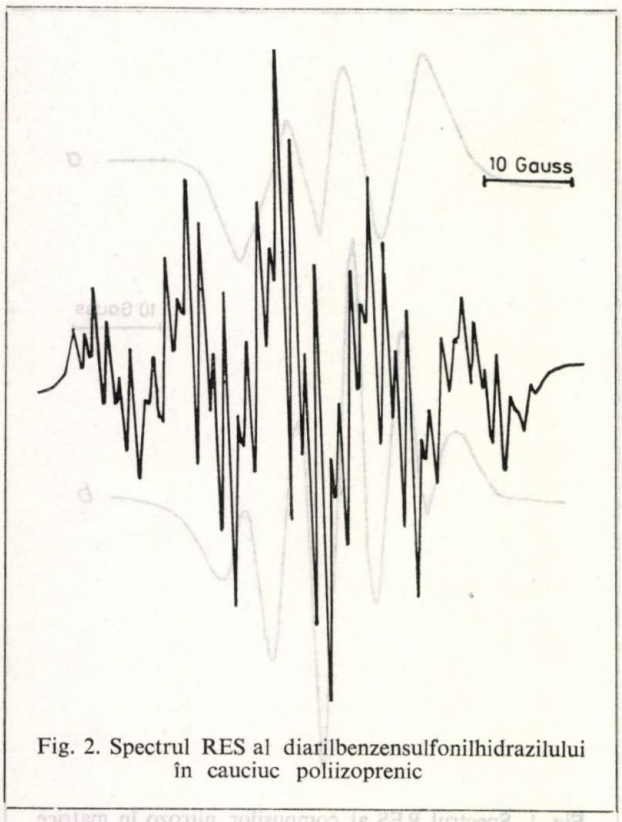


Fig. 2. Spectrul RES al diarilbenzensulfonilhidrazilului în cauciuc poliizoprenic

zentat un spectru rezolvat în 37 linii hiperfine (fig. 2), cu constantele de scindare hiperfină pe azot şi protonii fenilici prezentate în tabelul 5, în concordanţă cu rezultate obţinute anterior, prin simularea pe calculator a aceluiaşi spectru [14, 15]. Rezultă că acest radical se stabilizează prin trapare în elastomer, confirmînd prezenţa speciilor radicalice în procesele care au loc în matricea de elastomer la temperatură.

Întregul ansamblu de date confirmă comportamentul termic diferit al celor doi nitrozoderivaţi şi mecanismele diferite care au loc în matricea de elastomer. Astfel, în condiţiile de temperatură ale studiului, compusul *1* (derivatul N-nitrozo) s-a modificat, dînd naştere unui radical hidrazilic, în timp ce compusul *2* (derivatul C-nitrozo) captează radicalii formaţi în matrice de elastomer.

Bibliografie

1. ALESSANDRI, L. Atti Acad. Lincei **24**, nr. 1, 1915, p. 62; C. A 1915, 2240.
2. CEAUŞESCU, E. „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor", cap. IV „Polimeri modificaţi". Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1983, p. 177, 207, 214.
3. HARRIS, J. O., KERKWOOD, J. E. şi WALKER, L. A. Comunicare prezentată la 4th Rubber Technology Conference, Londra 1962.
4. HARRIS, J. O., WISE, R.W. „Promoters of Filler Reinforcement", cap. 9 în „Reinforcement of Elastomers" G. Kraus (ed.), Interscience, New York, 1965.
5. ZHEREBKOVA, Z. B., SAKOV, A. S., DYUMEVA, T. N., DEVIRTS, E. E. şi GALYLOGLI, V. A. Visokomol. Soed. 11, 1969, p. 227
6. IVAN, G., GIURGINCA, M., Comunicare prezentată la International Rubber Conference, Moscova, 1984.
7. BERSIN, A. A., Pure Appl. Chem. **36**, 1973, p. 177.
8. NEUGEBAUER, F. A. şi BAMBERGER, S. Chem. Ber **105**, 1972, p. 2 058
9. BADEA, F., IORDACHE, F., MEGHEA, A., BALABAN, A. T., MARINESCU, R. GHIVIRIGA, M. M., Rev. Roumaine Chim. **30**, 1985, p. 189.
10. IVAN, G., GIURGINCA, M., „Rev. Roumaine Chim. 31, 1986, p. 857 compuşii **1**, **2**, şi 3 din prezenta lucrare sînt desemnaţi în lucrarea în curs de apariţie prin N5, N6 şi N7.
11. SHVARTS, A. G., Khimicheskaya modificatsyia resin" TNIITE Neftehim, Moscova, 1982.
12. KAVUN, S. M. şi SHANKINA, S. N., Visokomol. Soed, **21A**, 1979, p. 1026
13. KAVUN, S. M., FEDOROVA, T. V., AKINSINA, G. I., TARASOVA, Z. N., şi HODJAEVA I. V., Visokomol Soed. **15A**, 1973, p. 2 378.
14. BALABAN, A. T., CAPROIU, M. T., NEGOIŢĂ N., şi BAICAN R., Tetrahedron Lett., 1974, p. 4 091
15. BOLOGA, U. L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1985.

Intrat în redacţie: 29. IV. 1986

brevete

PROCEDEU PENTRU ANHIDRIZAREA ACIDULUI BORIC IN STRAT FLUIDIZAT

Brevet R.S.R. nr. 86976

Invenţia se referă la un procedeu pentru anhidrizarea acidului boric în strat fluidizat cu aer cald.

Prin procedeul descris anhidrizarea este efectuată în două trepte, menţinînd acidul boric în prima treaptă la 140°C, timp de 15 min, după care, în a doua treaptă, urmează o încălzire a aerului cu 10°/min, pînă la 260°C, temperatură la care materialul se menţine timp de 30 min.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul obţinerii unei anhidride borice granulate, împiedicîndu-se totodată aglomerarea particulelor în stratul fluidizat.

Dosar nr. 111315 Int. Cl.[3]: CO1B35/10
Data înregistrării: 17.06.1983 Titular: Interprinderea Chi-
Data publicării: 30.05.1985 mică, „Dudeşti", Bucureşti

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI ADITIV DETERGENT – DISPERSANT – ANTIRUGINĂ, PENTRU ULEIURI DE MOTOARE

BREVET R.S.R. Nr. 80207

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a unui aditiv detergent-dispersant-antirugină, pentru uleuri de motoare.

Conform invenţiei, se folosesc ca materii prime 35–40p. gr. acizi sulfonici sintetici cu masa moleculară de 350–600; 2–6 pgr. oxizi, hidroxizi sau carbonaţi de calciu sau oxizi de magneziu; 2–7 p. gr. soluţii apoase de electroliţi tari (cloruri de calciu, magneziu sau sodiu); 20–30 p. gr. ulei mineral preponderent naften aromatic cu viscozitpea 2–3° E/50°C,

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:
– reducerea consumului de materii prime şi materiale;
– obţinerea unui produs de reacţie de calitate îmbunătăţită.

Dosar nr. 102231 Int. Cl.[4]: CO7C5/333
Data înregistrării: 27.09.1980 Titular: Combinatul Chimic
Data publicării: 30.01.1983 „Victoria", municipiul Victoria, jud. Braşov

ION DUMITRACHE
RADU GIURCĂ
FLORIN MUNTEANU
MIHAI DAN CARAMIHAI
EUGEN MARICA
ANA AURELIA CHIRVASE
DAN DOBRESCU
FLORICA MACOVEI

Conducerea on—line a proceselor de biosinteză.

I. Achiziţie de date şi identificare de proces pe calculatorul SPOT—80

C.Z.: 681.3:577.1

Conducerea numerică directă a unui bioproces constituie o treaptă superioară sistemelor automate convenţionale, oferind versatilitate şi noi soluţii de optimizare. Lucrarea — prima dintr-o serie — prezintă aplicarea calculatoarelor de proces româneşti la conducerea proceselor de biosinteză. Se dezvoltă structurile hardware şi ale pachetelor de programe de aplicaţie, punîndu-se în evidenţă facilităţile de lucru în cunoaşterea şi identificarea acestui tip de procese prin monitonizarea completă a parametrilor caracteristici.

The direct numerical control of the process is superior to the automatic conventional systems offering new optimal solutions. The present work—others are yet to come—presents the applications of the Romanian processing computers to the biosynthesis processes. The hardware structures and the programme packages were developped, pointing out the working facilities for the identification of this type of processes by the complete monitoring of the caracteristic parameters.

Прямое числовое управление биопроцессом составляет более высокую ступень чем конвенциональные автоматные системы, предоставляя большую подвижность и новые решения по оптимизации . Работа — первая из одной серии — касается применения румынских процессных калькуляторов для управления процессами биосинтеза. Развиваются структуры hardware и пакетов программ приложения, выявляя легкость в изучении и идентификации этого типа процессов путем полной мониторизации характерных параметров.

Dezvoltarea şi aprofundarea cercetării tehnologice în domeniul biotehnologiei a impus stabilirea de soluţii moderne în conducerea bioproceselor, soluţii ce vizează atît funcţii de achiziţii de date şi supervizare, cît şi funcţii de conducere optimală sau adaptiv — optimală a proceselor de biosinteză. Particularităţile acestor procese constau în ciclul scurt de dezvoltare a microorganismelor, în caracterul discontinuu — neliniar, variant în timp şi multivariabil, impunîndu-se, astfel, utilizarea unor structuri de conducere ierarhizată, caracterizate prin flexibilitate, fiabilitate, şi potenţialitate deosebită [3].

Adaptarea unor structuri de conducere evoluate, în cadrul cărora se pot implementa funcţii de reglare şi de conducere adaptiv-optimală se poate face în măsura cunoaşterii cît mai exacte a legităţilor ce caracterizează evoluţia în timp a proceselor de biosinteză, pe baza acestora construindu-se modele de evoluţie de proces, prin raţionamente de tip *modus ponens* [1].

Construirea unui sistem formal în baza căruia se realizează modele de conducere de bioproces cu adecvanţă maximă impune necesitatea unui volum mare de date din proces [4—6]. În cele din urmă, se prezintă o soluţie considerată optimală pentru această problemă [2].

Prof. dr. ing. ION DUMITRACHE şi conf. dr. ing. FLORIN MUNTEANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Automatică.
Dr. biolog, RADU GIURCĂ, ing. MIHAI DAN CARAMIHAI, biofiz. EUGEN MARICA, ing. ANA AURELIA CHIRVASE, ing. DAN DOBRESCU şi dr. biolog FLORICA MACOVEI ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

Partea experimentală

a. *Variante de conducere convenţională şi numerică a proceselor de biosinteză*

Avîndu-se în vedere particularităţile proceselor de biosinteză determinate de tipul de microorganisme, de activitatea metabolică a acestora, de interacţiunea puternică dintre parametrii procesului, ca şi de efectele ireversibile pe care eventualele perturbaţii le pot produce asupra ciclului de viaţă a microorganismelor, se impun următoarele cerinţe asupra studiului şi controlului unui proces de biosinteză: monitorizarea completă a achiziţiilor de date din proces, corelarea acestor date cu legile biologice specifice de dezvoltare a microorganismelor şi realizarea condiţiilor optime de dezvoltare, printr-un control al parametrilor (temperatură, *p*H, O_2, agitare, presiune etc.), în cadrul unui sistem de conducere ierarhizat, ce presupune:

— implementarea unor funcţii de achiziţii de informaţii şi protocolare de date la cerere şi la intervale

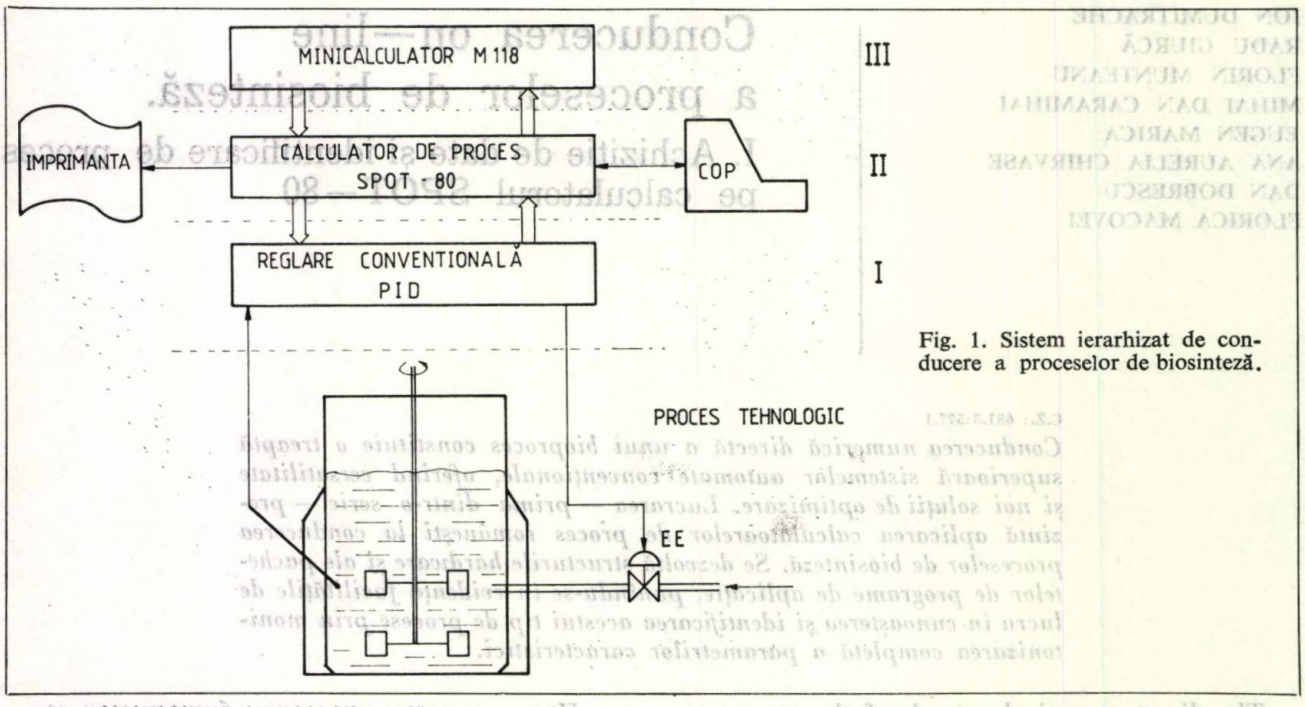


Fig. 1. Sistem ierarhizat de conducere a proceselor de biosinteză.

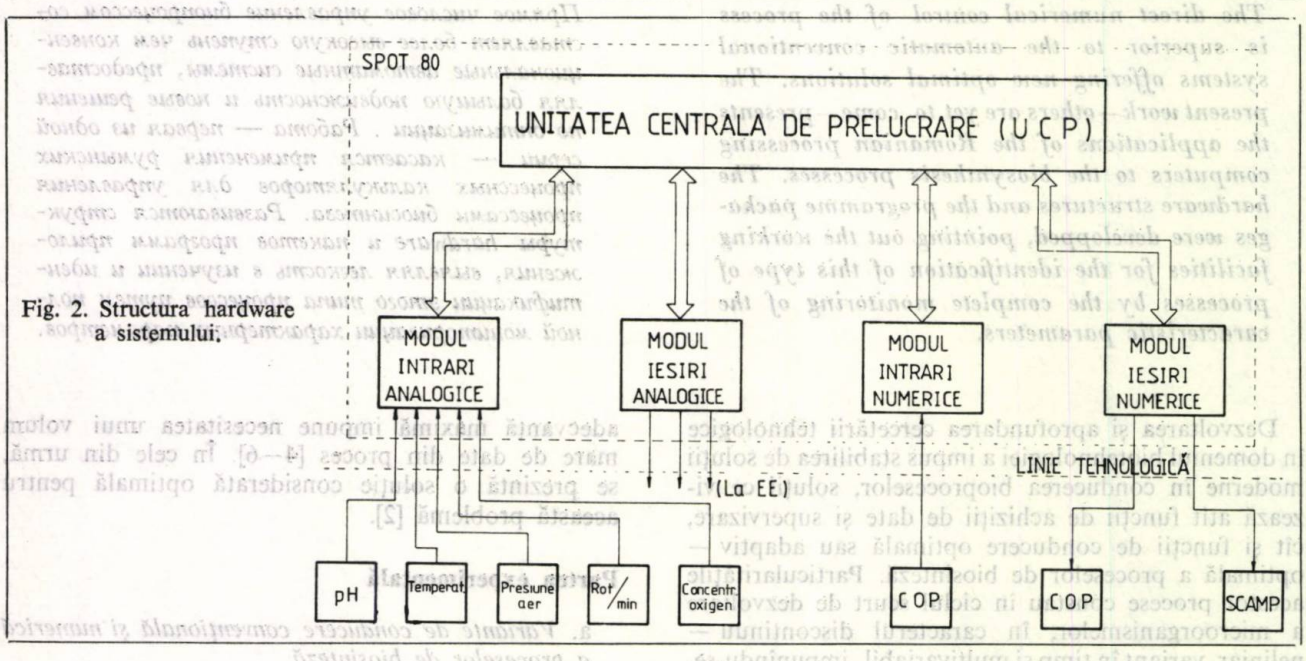


Fig. 2. Structura hardware a sistemului.

de timp variabile, în cadrul unei durate date de evoluție a microorganismelor;

— reglarea mărimilor caracteristice necesare asigurării microclimatului optim de evoluție a microorganismelor, folosind legi convenționale de reglare (de tip PID);

— conducerea prin program a procesului, în scopul optimizării regimurilor de funcționare în strînsă corelație cu etapele de evoluție a microorganismelor și ținînd seama de caracterul multivariabil al procesului;

— conducerea adaptiv-optimală a procesului de biosinteză pe baza unor funcții obiectiv prestabilite în urma rezultatelor obținute în fazele anterioare.

În cadrul structurii din figura 1 este prezentat un sistem ierarhizat, destinat reglării mărimilor caracteristice din proces. Primul nivel este cel al buclelor de reglare convenționale (de tip PID sau bipoziționale), acordarea regulatoarelor putîndu-se face direct pe proces, în baza unor criterii experimentale. Cel de-al doilea nivel este destinat achiziției de date din proces, prelucrării acestora și elaborării unor referințe în vederea optimizării staționare a procesului și, de asemenea, stabilirii unor comenzi pentru conducerea numerică directă a bioprocesului. La acest nivel, se realizează comunicarea directă a operatorului cu procesul, prin intermediul consolei (COP), ca și configurarea buclelor de reglare și urmărirea evoluției mărimilor caracteristice ale procesului. În sfîrșit, cel de-al treilea nivel ierarhic (minicalculatorul) prelucrează datele din proces, elaborează și optimizează modelul matematic al procesului, construiește strategii evoluate de conducere.

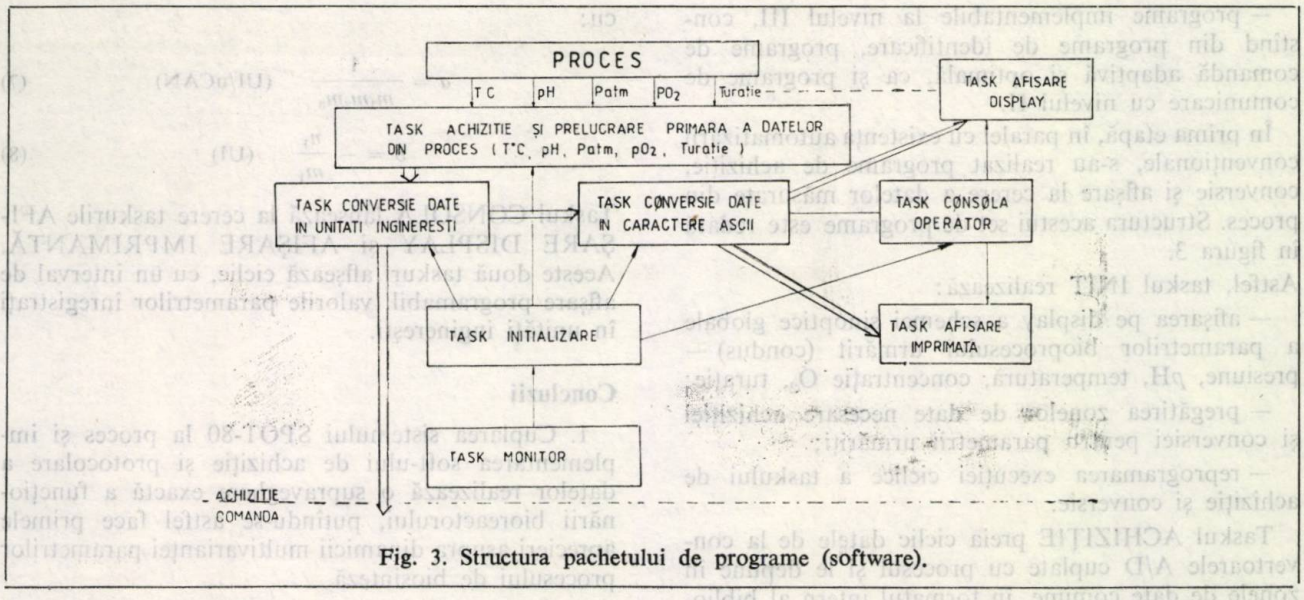


Fig. 3. Structura pachetului de programe (software).

b. *Configuraţia de conducere de proces cu SPOT-80 (realizarea suportului fizic — hardware)*

Un bioproces este considerat ca fiind rezultanta a trei fluxuri: material, energetic şi informaţional, scopul calculatorului fiind de a recepţiona datele fluxului informaţional, menţinînd, prin algoritmii realizaţi pe baza tehnologiilor, fluxul material în parametrii stabiliţi şi fluxul energetic în limite economice.

Sistemul SPOT-80 folosit în scopul achiziţiei datelor din proces şi, într-o etapă ulterioară, la conducerea acestuia în baza algoritmilor implementaţi, se compune din: procesorul central (INTEL 8080), memorie program de 4 K, memorie RAM de 8 K, ceas de timp real, sistem de întreruperi, transmisie serială pentru consolă, modul intrări analogice (pentru citirea valorilor curente ale mărimilor din proces), modul intrări numerice (pentru citirea comenzilor operatorului), module de ieşiri analogice şi, respectiv, numerice.

Pe lîngă consola operatorului de proces, s-a ataşat sistemului şi o imprimantă SCAMP (serială), în scopul înregistrării valorilor diverşilor parametri pe întreaga durată de desfăşurare a procesului tehnologic. Sistemul de achiziţie de date a fost cuplat la un reactor de biosinteză perfect agitat, realizat în ţară [7].

Modulul intrărilor analogice a fost direct conectat, prin intermediul senzorilor specifici, la mărimile fizico-biochimice ce influenţează evoluţia biologică a populaţiei de microorganisme. Astfel, s-au făcut măsurători ale temperaturii mediului de cultură, *p*H-ului, presiunii, agitării şi oxigenului dizolvat pentru bioprocese de obţinere de enzime şi proteine.

În baza setului de programe implementat, procesorul central realizează conversia datelor de intrare în unităţile de măsură corespunzătoare, trecîndu-se apoi la afişarea acestora pe display sau / şi pe imprimantă.

Rezultate şi discuţii

Obţinerea pachetelor de programe (softwara)

Pentru realizarea eficientă şi flexibilă a programelor de aplicaţii, s-a conceput un EXECUTIV de timp real, implementabil pe orice echipament numeric de conducere dotat cu microprocesor de tip INTEL 8080 (SPOT-80, ECAROM 881, M-118) [8]. Acest EXECUTIV conţine toate facilităţile necesare obţinerii operaţiilor specifice unei astfel de aplicaţii şi permite execuţia paralelă a algoritmilor de reglare, astfel încît să fie satisfăcute cerinţele impuse. Se asigură, în acest mod, sincronizarea taskurilor (părţi componente ale unui program necesare a se afla în execuţie în acelaşi timp), excluderea lor mutuală, comunicarea între taskuri, operaţii de intrare—ieşire etc. EXECUTIVUL a fost construit într-o formă modulară, astfel încît, în cadrul unei anumite aplicaţii, să fie selectate numai modulele software necesare, ceea ce determină, implicit, o economie de memorie. În felul acesta, s-a redus considerabil şi efortul de programare, programatorul concentrîndu-se în special pe organizarea cît mai convenabilă a aplicaţiei propriu-zise.

Pentru dezvoltarea şi punerea la punct a programelor de aplicaţii, a fost necesară utilizarea unui sistem de dezvoltare (de tip M-18 sau M-118), pe care s-a implementat acelaşi EXECUTIV ale cărui module se leagă cu programul de aplicaţie propriuzis, rezultînd un program în formă direct executabilă, care a fost introdus pe echipamentul de conducere utilizat (SPOT-80).

Avîndu-se în vedere structura ierarhizată de conducere din figura 1, s-a realizat următoarea organizare a pachetului de programe de aplicaţii:

— programe implementabile la nivelul II, constînd din programe de achiziţie, prelucrare, comandă, afişare, precum şi programe de comunicaţie cu nivelul III;

— programe implementabile la nivelul III, constînd din programe de identificare, programe de comandă adaptivă și optimală, ca și programe de comunicare cu nivelul II.

În prima etapă, în paralel cu existența automatizării convenționale, s-au realizat programe de achiziție, conversie și afișare la cerere a datelor măsurate din proces. Structura acestui set de programe este redată în figura 3.

Astfel, taskul INIT realizează:

— afișarea pe display a schemei sinoptice globale a parametrilor bioprocesului urmărit (condus) — presiune, *p*H, temperatură, concentrație O_2, turație;

— pregătirea zonelor de date necesare achiziției și conversiei pentru parametrii urmăriți;

— reprogramarea execuției ciclice a taskului de achiziție și conversie.

Taskul ACHIZIȚIE preia ciclic datele de la convertoarele A/D cuplate cu procesul și le depune în zonele de date comune, în formatul intern al bibliotecii folosite.

Taskul CONVERSIE realizează conversia în unități inginerești a mărimilor achiziționate și comunică cu taskul ACHIZIȚIE pe principiul excluderii mutuale. Conversia în unități inginerești (UI) este realizată în scopul facilitării dialogului operator—proces pe toată durata acestuia.

Dacă se iau în considerație următoarele notații:

x = valoarea mărimii măsurate UI

x_{max}, X_{min} = valorile extreme ale mărimii măsurate UI

i = valoarea curentului debitat de adaptorul traductorului, mA

i_{max}, i_{min} = valorile extreme ale curentului debitat de adaptorul traductorului, mA

m_1, n_1 = parametrii caracteristicii liniare a adaptorului traductorului

u = tensiunea la intrarea convertorului analog / numeric, V

m_2 = factorul de amplificare al convertorului curent / tensiune, kiloohmi

v = valoarea la ieșire CAN, corespunzătoare mărimii măsurate, unități CAN, uCAN

m_3 = factorul de amplificare al CAN, uCAN/V

se pot scrie relațiile:

$$i = m_1 x + n_1 \quad \text{(mA)} \tag{1}$$

cu:

$$m_1 = (i_{max} - i_{min})/(x_{max} - x_{min}) \quad \text{(mA/UI)} \tag{2}$$

$$n_1 = (i_{min} x_{max} - i_{max} x_{min})/(x_{max} - x_{min}) \quad \text{(mA)} \tag{3}$$

$$u = m_2 i \tag{4}$$

$$v = m_3 u = m_2 m_3 (m_1 x + n_1) \tag{5}$$

de unde se poate deduce modul de conversie din unități CAN în unități inginerești uzuale de măsură:

$$x = av + b \quad \text{(UI)} \tag{6}$$

cu:

$$a = \frac{1}{m_1 m_2 m_3} \quad \text{(UI/uCAN)} \tag{7}$$

$$b = -\frac{n_1}{m_1} \quad \text{(UI)} \tag{8}$$

Taskul CONSOLĂ lansează la cerere taskurile AFIȘARE DISPLAY și AFIȘARE IMPRIMANTĂ. Aceste două taskuri afișează ciclic, cu un interval de afișare programabil, valorile parametrilor înregistrați în unități inginerești.

Concluzii

1. Cuplarea sistemului SPOT-80 la proces și implementarea soft-ului de achiziție și protocolare a datelor realizează o supraveghere exactă a funcționării bioreactorului, putîndu-se astfel face primele aprecieri asupra dinamicii multivarianței parametrilor procesului de biosinteză.

2. Se realizează, astfel, modele matematice ale acestor procese, pe fiecare variabilă în parte și, apoi, într-o formă globală. Acest fapt permite trecerea la o a doua etapă de elaborare a programelor aferente algoritmilor de reglare și acordare, pentru a înlocui nivelul I de automatizare convențională, ajungîndu-se astfel la o conducere optimală prin minimizarea unui criteriu de calitate a priori stabilit.

În această a doua etapă, pe lîngă taskurile anterior menționate, este necesar să se configureze următoarele taskuri:

— selectare mod de lucru (automat / manual);

— egalizare a comenzii automate cu comandă manuală;

— calcul comandă, în funcție de comanda și eroarea de la pașii anteriori;

— transmitere comandă spre convertoarele D/A.

Se realizează, astfel, conducerea numerică directă a proceselor de biosinteză prin intermediul calculatorului de proces ECAROM 881, conform lucrării următoare din ciclul de față.

3. În cadrul unei etape ulterioare, se vor definitiva programele aferente nivelului III, în urma obținerii de informații detaliate despre funcționarea procesului și corelarea acestora cu legile biologice de dezvoltare a microorganismelor și de producere a metaboliților specifici.

Bibliografie

1. DUMITRACHE, I., MUNTEANU, F. și DUMITRIU, S. Date nepublicate.
2. DUMITRACHE, I., MUNTEANU, F., CHIRVASE, A., CARAMIHAI, M., MARICA, E. și DOBRESCU, D., Microsimpoziom ICECHIM, ian. 1985, București.
3. MUSCA, G. și GIURCĂ, R., Al IV-lea Simpozion de microbiologie industrială, Galați, sept. 1983, p. 23.
4. MILSUM, J. H., Biological Control Systems Analysis, N. Y., 1966, p. 154.
5. RILF, M. J. și HENNIGAN, P. J., Biotech. Bioeng., **24**, nr. 5, 1982, p. 942.
6. SPRIET, J. A. și BOTTERMAN, J., Biotech. Bioeng. **24**, nr. 7, 1982, p. 1488.
7. MUSCA, G., GIURCĂ, R., ANDREESCU, R. ZAMFIR, M, VASILESCU, G, STĂNESCU, S., PITURESCU, I., DUZINEANU, M. și CROITORU, D., Al IV-lea Simpozion de microbiologie industrială, Galați, sept. 1983, p. 141.
8. * * * Manuale de funcționare și utilizare M — 18, M — 118 — Întreprinderea de Calculatoare Electronice București.

Intrat în redacție: 21. VI. 1986.

TIBERIU GOLGOȚIU
IOAN ROȘCA
NICOLAE FOCA
VIOLETA ROTARU
IOANA MIHAI
ALEXANDRINA TOFAN
ALEXANDRU CECAL

Studiul fosfogipsului rezultat din procesul de fabricare a acidului fosforic

C.Z.: 661.634

În lucrare se prezintă o serie de aspecte legate de fosfogipsul rezultat în procesul de obținere a acidului fosforic. Fosfogipsul reprezintă un deșeu care se acumulează în cantități tot mai mari, fiind în același timp și un agent poluant. Este necesară o cercetare aprofundată a acestui deșeu în vederea utilizării la scară industrială. Pentru început, s-a efectuat analiza chimică și radiochimică a fosfogipsului rezultat la tratarea unui sort de minereu fosfatic cu acid sulfuric, în vederea obținerii acidului fosforic, respectiv, a îngrășămintelor pe bază de fosfor.

This paper presents several aspects regarding the phosphoplaster obtained in the manufacturing process of the phosphoric acid. The phosphoplaster represents a waste product which heaps up in large quantities, at the same time being a polluting agent. A profound study of this waste product is necessary for its commercial application. First of all the chemical and radiochemical analyses of the phosphoplaster were done for the phosphoplaster obtained during the treatment of a phosphatic one with sulphuric acid in ordery to obtain the phosphoric acid and the phosphatic fertilizers.

В работе представлен ряд аспектов, связанных с фосфогипсом, образующимся в процессе получения фосфорной кислоты. Фосфогипс представляет собой отброс, который накапливается во все возрастающем количестве, являясь в то же время загрязняющим агентом. Необходимо глубокое изучение этого отброса с целью утилизации его в промышленном масштабе. Для начала проведен химический и радиохимический анализ фосфогипса, образующегося при обработке определенного сорта фосфатного сырья серной кислотой с целью получения фосфорной кислоты, соответственно удобрений на основе фосфора.

Proveniența și caracterizarea fosfogipsului

Materiile prime folosite la fabricarea îngrășămintelor pe bază de fosfor, din care rezultă fosfogipsul, sînt fosfați naturali: apatitele și fosforitele.

Fosfogipsul constituie partea insolubilă, provenită de la prelucrarea minereurilor fosfatice cu acid sulfuric sau acid sulfuric și acid fosforic, fiind format, în cea mai mare parte, din sulfat de calciu și, o parte, din mineralele care nu s-au solubilizat.

Apatitele sînt minerale cu formula generală: $Ca_5R(PO_4)_3$, în care R este F, Cl, OH sau CO_3. Uneori, o parte de calciu din apatite este înlocuit cu metale ca: Ba, Ca, Sr, Mg, Mn, Fe.

Fosforitele sînt roci de origine sedimentară, ce conțin, în principal, fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$; ele conțin pe lîngă fosfat de calciu, granule de cuarț SiO_2, calcit $CaCO_3$, dolomit $MgCO_3$, gluconit (silicat apos de tipul $(R_2O + RO)\cdot R_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 2H_2O$, în care: R_2O este K_2O, Na_2O; RO este MgO, CaO, FeO sau alți oxizi ai unor metale divalente; R_2O_3 este Fe_2O_3, Al_2O_3, limonit $Fe_2O_3\cdot 2Fe(OH)_3$, aluminosilicați, particule de argilă etc.

Compoziția chimică a fosfaților naturali variază de la un minereu la altul, în funcție de zăcămîntul din care au fost extrași; de exemplu, conținutul în P_2O_5 variază între 17,5 și 37,5%; în $(Al, Fe)_2O_3$ între 0,7 și 9%; CO_2 între 2,5—10% iar F^- între 0,5 și 3,2%.

Aceste minerale mai conțin și numeroase microelemente sub formă de oxizi sau săruri.

Prelucrarea chimică a fosfaților naturali se realizează prin trei procedee. Cel mai răspîndit procedeu constă în descompunerea fosfaților cu ajutorul acizilor, mai ales cu acidul sulfuric. Prin tratarea cu acid sulfuric a făinii de fosforite și prin încălzire, se formează fosfați de calciu solubili, sau o soluție de acid fosforic:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 = 7CaSO_4 + 2HF + 3Ca(H_2PO_4)_2$$

sau

$$CaHPO_4\,Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 = 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF$$

În același timp, are loc descompunerea altor minerale care intră în compoziția făinii de fosforite. Dio-

Ing. TIBERIU GOLGOȚIU, dr. ing. IOAN ROȘCA, dr. chim. NICOLAE FOCA, dr. chim. VIOLETA ROTARU, ing. IOANA MIHAI, chim. ALEXANDRINA TOFAN și dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

xidul de siliciu reacţionează cu HF formînd SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

O parte din SiF_4 se evacuează în stare gazoasă, iar restul se transformă în acid hexafluorosilicic:

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

care rămîne în soluţie. Carbonatul de calciu se descompune, conform reacţiei:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

Practic, însă, descompunerea fosfatului de calciu $Ca_3(PO_4)_2$ se realizează cu ajutorul unei soluţii de acid sulfuric şi acid fosforic. În aceste condiţii, procesul are loc conform următoarelor reacţii:

$$Ca_3(PO_4)_2 + n\,H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + (n-4)\,H_3PO_4$$

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 6H_3PO_4$$

Aceste reacţii pot decurge concomitent, în cazul tratării fosforitelor cu acid fosforic şi adăugare ulterioară de acid sulfuric [1].

De asemenea, se descompun şi alte impurităţi. ca urmare, din materia primă, în afară de compuşii de fosfor, trec parţial în soluţie şi compuşii care conţin fier, aluminiu, sodiu, potasiu, o parte din microelementele prezente în minereu, şi o mică parte din silice [2].

Materiile prime folosite în industria îngrăşămintelor pe bază de fosfor conţin în mod obişnuit între 30—250 μg U_3O_8/gram minereu [3].

În procesul de atac al fosforitelor cu H_3PO_4, circa 75—80% din uraniu trece în H_3PO_4, iar restul rămîne în fosfogipsul rezultat din reacţie, ca deşeu.

Fosfogipsul rezultat în urma tratării minereurilor fosfatice cu acid sulfuric, sau cu un amestec de H_2SO_4 şi H_3PO_4, se prezintă ca un precipitat omogen, a cărui caracteristică principală o constituie insolubilitatea. Principalele componente ale acestui reziduu sînt insolubile în apă.

De aceea, fosfogipsul constituie un reziduu care se acumulează în cantităţi tot mai mari, reziduu căruia industria şi cercetarea chimică anorganică trebuie să-i găsească un domeniu de utilizare.

În această lucrare, se prezintă compoziţia diferitelor minerale fosfatice şi unele posibilităţi de valorificare a fosfogipsului, care, în unele ţări se aplică pe scară industrială.

În continuare, sînt prezentate o serie de date privind analiza chimică complexă şi radioactivitatea acestui deşeu, ce rezultă ca produs secundar în procesul de fabricare a acidului fosforic.

Partea experimentală

Fosfogipsul analizat a fost recoltat direct de la linia de producţie, pentru ca datele obţinute cu privire la aciditatea şi umiditatea fosfogipsului rezultat în urma procesului de atac al rocii fosfatice, cu acid sulfuric sau amestec de acid sulfuric şi acid fosforic să fie cît mai exacte [1].

Fosfogipsul rezultat din procesul de fabricaţie al acidului fosforic a fost analizat din mai multe puncte de vedere, şi anume:

— umiditatea fosfogipsului;

— aciditatea conţinută în fosfogips, după ce acesta a fost spălat în instalaţia de tratare;

— compoziţia fosfogipsului uscat la 100°C;

— solubilitatea fosfogipsului în diverşi solvenţi;

— concentraţia unor microelemente în fosfogipsul analizat;

— radioactivitatea fosfogipsului (ca urmare a conţinutului minereului fosfatic în U_3O_8) rămas după tratarea rocii fosfatice.

a. *Determinarea umidităţii*

Determinarea umidităţii fosfogipsului rezultat de la linia de fabricare a acidului fosforic s-a făcut prin încălzirea în etuvă la 105°C a trei probe de fosfogips mărunţit; fiecare probă a cîntărit 5 g. Calculînd umiditatea raportată la 100 g produs şi făcînd o medie a determinărilor, rezultă un conţinut mediu în H_2O de 31%.

Este posibil ca pierderea mare în greutate să se datoreze şi altor componenţi volatili, cum ar fi: HF, $H[SiF_6]$, CO_2 etc., care rămîn în fosfogipsul rezultat în urma procesului de fabricaţie.

Determinările ulterioare au fost făcute pe fosfogips uscat măcinat şi cernut printr-o sită de 100 de ochiuri/cm², în aşa fel ca toate probele luate în lucru să fie uniforme.

b. *Aciditatea fosfogipsului*

Deşi după tratarea rocii fosfatice fosfogipsul rezultat este spălat cu apă, el mai conţine o cantitate apreciabilă de acizi, de fapt un amestec de: H_2SO_4, H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$; $CaHPO_4$, şi $H_2[SiF_6]$ ş.a. Acest amestec de acizi remanenţi şi sărurile acide îi conferă fosfogipsului caracter acid, o proprietate nedorită.

Caracterul acid al fosfogipsului variază în limite largi, de *p*H, fiind cuprins între 2,5 şi 4,5, în funcţie de provenienţa acestuia, de condiţiile de tratare, respectiv, de modul de spălare.

Pentru a determina atît aciditatea fosfogipsului cît şi dizolvarea acestuia în diverşi solvenţi, s-a procedat în modul următor:

— cîte 50 g fosfogips uscat (la 105°C) măcinat şi cernut au fost introduse în 5 flacoane Erlenmeyer peste care s-a adăugat 500 ml H_2O, 500 ml soluţie NH_4NO_3 1 M, 500 ml HCl 1:1, 500 ml H_3PO_4 0,5 N şi 500 ml uree 1 M.

Soluţiile au fost lăsate în repaus 72 h, după care s-a măsurat *p*H-ul, cu ajutorul unui *p*H-metru Radelkis (R.P.U.).

Valorile măsurate pentru trei dintre aceste soluţii sînt:

	*p*H-ul extractului
– fosfogips + H_2O	4,49
– fosfogips + NH_4NO_3 1 M	3,85
– fosfogips + uree 1 M	3,90

În celelalte cazuri, *p*H-ul este evident acid, deoarece acidul clorhidric 1:1 (6 N) şi H_3PO_4 0,5 N au fost introduse din afară.

După ce precipitatul a fost separat în soluție, a fost uscat, mărunțit și recîntărit, constatîndu-se că solubilitatea crește în ordinea $H_2O < NH_4NO_3 < H_3PO_4 <$ uree $<$ HCl.

c. *Compoziția fosfogipsului uscat la 100°C*

Fosfogipsul uscat la 100°C a fost analizat în vederea determinării componenților acestuia.

Determinările au fost efectuate conform STAS-urilor și a metodelor date în literatură [2].

S-a determinat conținutul procentual în P_2O_5, SiO_2, SO_3 și CaO.

Datele rezultate în urma analizei sînt: $P_2O_5\% = 1{,}402$; $SiO_2\% = 1{,}556$; $SO_3\% = 53{,}13$; $CaO\% = 37{,}56$.

d. *Analiza soluțiilor saturate*

Analiza fosfogipsului a fost efectuată și în soluție. Au fost efectuate determinări în soluții, după ce fosfogipsul a fost menținut în soluții pînă la dizolvare totală, sau saturarea soluției.

De remarcat solubilitatea foarte mică în soluție apoasă a principalului component al fosfogipsului, $CaSO_4$, care are valoarea:

$$P_{sCaSO_4} = 6{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ moli. } l^{-1} \text{ la } 20°C \text{ [3]}$$

În soluție, fosfogipsul a fost analizat prin dizolvarea acestuia în HCl + HNO_3 (sol. 1:2) dizolvare totală, dizolvare HCl 1:1 (6 N), dizolvare în NH_4NO_3 1:1, dizolvare în H_2O. Temperatura a fost aceeași, respectiv, 20°C.

După ce soluțiile au stat în contact cu fosfogipsul timp de 72 h, au fost determinate următoarele componente: SO_3, CaO, P_2O_5. Datele obținute (tabelul 1) arată că solubilitatea fosfogipsului scade în ordinea:

HCl + HNO_3 (1:2) > HCl (1:1) > NH_4NO_3 (1:1) > H_2O

e. *Determinarea concentrației unor microelemente prezente în fosfogips* [4]

Deoarece se pune problema utilizării fosfogipsului la fabricarea unor îngrășăminte complexe, s-a trecut la analiza unor microelemente, respectiv, determinarea concentrației acestora în soluție apoasă.

Determinarea concentrației microelementelor s-a efectuat numai în soluție apoasă, deoarece în cazul utilizării fosfogipsului ca îngrășămînt, elementele prezentate ar fi antrenate numai de apa provenită din precipitațiile atmosferice.

Metoda utilizată pentru determinarea unor microelemente a fost absorbția atomică. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 2. Comparînd datele obținute din analiza soluției apoase, provenită din contactul cu fosfogipsul cu concentrația unor microelemente conținute în apa potabilă, se constată că concentrațiile microelementelor determinate în soluția apoasă provenită de la fosfogips sînt în limitele admise.

f. *Radioactivitatea fosfogipsului*

După cum s-a constatat, materiile prime fosfatice conțin, în mod obișnuit, între 30—250 μg U_3O_8/g minereu [5]. Datorită prezenței U_3O_8, fosfogipsul rezultat de la linia de fabricație a H_3PO_4 are caracter radioactiv. Determinarea radioactivității s-a făcut atît pe fosfogipsul uscat, cît și pe fosfogipsul separat după ce acesta a fost tratat cu soluție de HCl, H_3PO_4 H_2O, NH_4NO_3 și uree timp de 72 h.

Tabelul 1

CONȚINUTUL ÎN PRINCIPALELE COMPONENTE ALE FOSFOGIPSULUI

Componentul analizat	Dizolvare în HCl + HNO_3(sol.1:2)		Dizolvare în HCl 1:1		Dizolvare în NH_4NO_3 1:1		Dizolvare în H_2O	
	g/l	% dizolvat din total component	g/l	% dizolvat din total component	g/l	% dizolvat din total component	g/l	% dizolvat din total component
SO_3	0,797	100	0,3618	45,36	0,2072	25,98	0,08135	10,20
CaO	0,563	100	0,249	44,22	0,139	24,70	0,057	10,12
P_2O_5	0,021	100	0,00948	45,14	0,00559	26,38	0,003147	14,96

Tabelul 2

CONȚINUTUL UNOR MICROELEMENTE ÎN FOSFOGIPS

Microelementul	Conținutul în fosfogips uscat la 100°C. p.p.m.	Conținutul în soluție apoasă saturată, g/l	Microelementul	Conținutul în fosfogips uscat la 100° C p.p.m.	Conținutul în soluție apoasă saturată, g/l
Mn	13,33	lipsă	Cr	53,33	lipsă
Co	20,00	24,00	Ni	0,66	lipsă
Cu	26,66	lipsă			

Determinarea radioactivității s-a făcut cu ajutorul unui contor Geiger-Müller de tip γ, conectat la un numărător tip VSP-1960.

Față de activitatea fondului cosmic, măsurătorile de radioactivitate a probelor de fosfogips relevă cantități de 2—3 ori mai mari, atît pe fosfogipsul prelucrat direct de la linia de fabricație, cît și cel tratat cu HCl, H_3PO_4, H_2O, NH_4PO_3 și uree.

Vernadski și alți cercetători [4] au arătat că elementele radioactive se găsesc în toate solurile, în apele naturale, precum și în organismele animale și vegetale. Elementele radioactive (U, Ra, Th, Ac etc.), trebuie considerate ca făcînd parte din grupa microelementelor sau ultramicroelementelor și nu ca stimulatori sau catalizatori, fiindcă iau parte la nutriția plantelor ca și alte microelemente.

Totuși, nu se cunosc cantitățile accesibile plantelor; de aceea, introducerea elementelor radioactive în sol poate duce uneori la creșterea simțitoare a recoltelor sau dimpotrivă la scăderea lor, cînd nu se cunosc formele potrivite.

Expunerea timp îndelungat la o doză chiar nu prea mare de radiații are efecte negative asupra vieții plantelor și animalelor [6].

Concluzii

Dezvoltarea industriei producătoare de îngrășăminte chimice minerale pe bază de fosfor este necesară, deoarece acest tip de îngrășăminte joacă un rol important în creșterea producției agricole.

În același timp, trebuie remarcat faptul că, pe măsură ce crește producția îngrășămintelor fosfatice, se acumulează cantități tot mai mari de fosfogips, ca deșeu.

Utilizarea fosfogipsului în etapa actuală ridică o serie de probleme, legate de aciditatea, insolubilitatea și radioactivitatea acestuia. Cu toate că există preocupări în vederea utilizării fosfogipsului, pînă în prezent nu s-au obținut rezultate deosebite.

De aceea, sînt necesare preocupări și cercetări pe mai multe planuri, în vederea folosirii acestui deșeu la obținerea de îngrășăminte complexe, recuperarea sulfului, construirea de căi rutiere ș.a.

Bibliografie

1. POZIN, M. E., „Tehnologia îngrășămintelor și sărurilor minerale" Ed. Tehnică, București, 1959.
2. JEFFERY, P. G., „Metode chimice de analiză a rocilor", Ed. Tehnică, București, 1983.
3. MACAROVICI, C. G., „Analiza chimică cantitativă anorganică", Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.
4. DAVIDESCU, D., și DAVIDESCU, V., „Agrochimia" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
5. GORECKI, H. și GÖRECKA, H. Prezm. chem., 60, nr. 7 și 8, 1981 p. 373 și 377.
6. * * * Norme republicane de radioprotecție. Elaborat și aprobat de C.S.E.N., M.S., C.N.A. 1976.

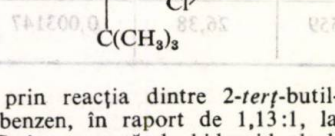
Intrat în redacție: 11. III. 1985

brevete

DIFENILETER SUBSTITUIT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 88042

Compusul, conform invenției, are următoarea structură chimică:



și se obține prin reacția dintre 2-*terț*-butil-4-clorfenol și 3,4-diclornitrobenzen, în raport de 1,13:1, la temperatura de 125—140°C, în prezență de hidroxid alcalin și oxid de aluminiu, separarea produsului făcîndu-se prin procedee cunoscute.

Invenția are avantajul că permite obținerea unui produs din clasa difenileterilor, în condiții ușor accesibile, cu randament ridicat și cu eventuală activitate biologică.

Dosar nr. 113057
Data înregistrării: 27.12.83
Data publicării: 30.10.1985
Int.Cl³: C07C79/35
Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București

PROCEDEU CONTINUU DE SULFOCLORURARE A OLEFINELOR INFERIOARE

Brevet R.S.R. nr. 86792

Invenția se referă la un procedeu continuu de sulfoclorurare a olefinelor inferioare cu 2—4 atomi de carbon, rezultînd substanțe folosite ca intermediari în sinteza unor aditivi pentru lubrifianți.

Conform procedeului, olefina cu 2—4 atomi de carbon se alimentează în contracurent cu agentul de sulfoclorurare-diclorura de disulf, reacția avînd loc la temperatura de 40—45°C, la presiune atmosferică, raportul între reactanți fiind stoichiometric, iar timpul de reacție de 4—6 h.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se micșorează volumul de manoperă prin scăderea numărului de manipulări;

— investiția specifică este mai mică decît într-o instalație discontinuă;

— instalația poate fi automatizată cu ușurință;

— căldura de reacție poate fi preluată ușor prin circulație de agent de răcire în manta.

Dosar nr. 110722
Data înregistrării: 21.04.1983
Data publicării: 30.04.1985
Int.Cl³: C07C17/02
Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Rafinării, Ploiești
Titular: Combinatul Petrochimic — Borzești, Municipiul Gheorghe GheorghiuDej.

MIHAI BELCU
EUGEN PINCOVSCHI

Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene

IV. Influența parametrilor tehnologici asupra funcționării optime a reactoarelor pentru sinteza amoniacului

C.Z.: 66.023.23:66.097.1:681.5.019.23

S-a elaborat un program de optimizare bazat pe metoda gradientului. Rezultatele obținute s-au reprezentat grafic, indicîndu-se influența principalilor parametri tehnologici asupra parametrilor funcționali și a productivității reactorului pentru sinteza amoniacului din instalațiile de tip Kellog. S-au calculat indicii de modificare ai productivității corespunzători acestor parametri și s-a stabilit o relație de calcul pentru determinarea raportului optim al reactanților. Cu ajutorul relației respective, s-a putut demonstra suplimentar că valoarea $\alpha = 0{,}5$ propusă pentru ecuațiile cinetice de tip Temkin este confirmată de practică.

An optimisation program was elaborated based on the gradient method. The obtained results were plotted in some diagrams giving the influence of the tehnological parameters on the functional parameters and on the productivity of the Kellog-type ammonia synthesis reactor. The productivity modification indexes corresponding to the respective parameters were calculated and an equation was established determining the optimal reactants ratio. By using the respective equation a supplementary proof was given regarding the practical confirmation by practice of the $\alpha = 0.5$ value assigned to the Temkin kinetical equation.

Была разработана программа оптимизации, основанная на методе градиента. Полученные результаты нанесены на график с указанием влияния главных технологических параметров на функциональные параметры и производительность реактора синтеза аммиака на установках типа Келлог. Были вычислены показатели модифицирования производительности, соответствующие этим параметрам и установлено расчетное выражение для определения оптимального соотношения реактантов. С помощью этого выражения стало возможным дополнительно демонстрировать, что значение $\alpha = 0{,}5$, предложенное для кинетических уравнений типа Темкин подтверждается на практике.

Într-o serie de lucrări anterioare [1—3] s-a propus o metodă relativ simplă de optimizare a reactoarelor adiabatice, denumită a „drumului optim". În cazul particular al răcirii gazelor prin injectare de gaz proaspăt, această metodă conduce doar la determinarea unor optimumuri relative.

Această lucrare are drept scop determinarea gradului de apropiere al acestei optimizări de optimumul absolut utilizînd metoda gradientului. Programul elaborat a permis efectuarea unui studiu sistematic privind influența modificării parametrilor tehnologici asupra principalilor parametri funcționali și a productivității reactoarelor pentru sinteza amoniacului în instalațiile de tip Kellog.

Rezultatele, sintetizate sub formă de grafice, pot fi utilizate pentru calcule de proiectare și exploatare economică a acestui tip de instalații.

Ing. MIHAI BELCU și dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Elaborarea programului

Numărul mare de variante preconizate și de variabile care intervin în proces a impus adoptarea unor simplificări în modelul matematic elaborat, și anume:

— în ecuații s-a introdus presiunea medie de lucru din reactor; tot valori medii au fost considerate și pentru căldura de reacție și căldura specifică a amestecului de gaze;

— s-a adoptat precizia de determinare a temperaturii de intrare a gazelor în primul strat de catalizator 0,5 K; temperatura de ieșire trebuie să fie cît mai apropiată de limita de rezistență termică a catalizatorului (considerat 773 K), dar inferioară acesteia;

— corectarea debitelor a fost efectuată prin intermediul unui vector de modificare Q_m. Valoarea pasului de modificare a fost cuprinsă între 125 kmol/h și 25 kmol/h.

Tabelul 1

PARAMETRII FUNCȚIONALI AI REACTORULUI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI, ÎNAINTE ȘI DUPĂ CALCULELE DE OPTIMIZARE

Nr. strat	Debit total de gaz pe straturi		Concentrația amoniacului, %		Temperatură, K	
	kmol/h	%	intrare	ieșire	intrare	ieșire
A. PARAMETRII INIȚIALI [5]						
1	17 120	66,6	2,08	7,79	683,1	768,4
2	20 870	81,2	6,76	9,34	703,6	739,9
3	24 080	93,7	8,37	10,5	695,6	724,8
4	25 700	100	9,97	12,051	704,8	732,6
B. PARAMETRII REZULTAȚI ÎN URMA CALCULELOR DE OPTIMIZARE						
1	17 580	68,4	2,08	7,91	685,9	772,9
2	20 605	80,2	7,05	9,97	719,3	760,0
3	24 100	93,8	8,83	11,14	708,9	740,3
4	25 700	100	10,57	12,397	719,6	743,7

Ecuațiile utilizate și structura generală a programului de calcul au fost similare cu cele din programul de optimizare anterior [2].

Modelul matematic a avut la bază o ecuație cinetică de tip Temkin, de forma [4]:

$$W_R = K_2 e^{-\frac{E}{RT}} \left[K_a^2 f_{N_2} \left| \frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right|^{\alpha} - \left| \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right|^{1-\alpha} \right] \quad (1)$$

în care $K_2 = 2{,}75 \cdot 10^{17}$; $E = 204\,000$ kJ/kmol; $\alpha = 0{,}5$.

Pentru fugacitățile componenților gazoși s-au utilizat relațiile [4]:

$$f_{N_2} = P \gamma_{N_2} \frac{a}{3\delta} (1 - b_2 Z) \quad (2)$$

$$f_{H_2} = P \gamma_{H_2} a (1 - b_1 Z) \quad (3)$$

$$f_{NH_3} = P \gamma_{NH_3} Z \quad (4)$$

unde:

$$a = \frac{3\delta}{3\delta + 1} (1 - i_0) \quad (5)$$

$$b_1 = \frac{i_0 + 0{,}5 + 0{,}5/\delta}{1 - i_0} \quad (6)$$

$$b_2 = \frac{i_0 - 0{,}5 + 1{,}5\,\delta}{1 - i_0} \quad (7)$$

Din aceași lucrare, au fost preluate ecuațiile de calcul pentru constanta de echilibru K_a și pentru coeficienții de fugacitate γ.

S-au considerat drept variabile independente debitele de gaz proaspăt introduse pe primele trei straturi și temperatura de intrare în primul strat. Valoarea acesteia a fost stabilită pentru fiecare iterație prin încercări succesive, iar debitele au fost determinate prin adăugarea, la vectorul format din cele trei debite, a vectorului de modificare Q_m. După fiecare însumare a vectorilor, s-a trecut la calculul noilor vectori de modificare, rezultați din compunerea derivatelor parțiale ale concentrației finale a amoniacului, în funcție de debitele respective. Succesiunea operațiilor de derivare numerică și de modificare a debitelor a continuat pînă cînd două derivate și-au schimbat semnul simultan, sau pînă cînd concentrația finală a amoniacului a avut valori mai mici în punctele corespunzătoare vectorilor $(\vec{Q}_i + \vec{Q}_m)$, $(\vec{Q}_i + 0{,}3\vec{Q}_m)$ și $(\vec{Q}_i - 0{,}4\vec{Q}_m)$, decît în punctul corespunzător vectorului Q_j, după care s-a trecut, fie la micșorarea pasului de căutare, fie la o nouă variantă de calcul.

Rezultatele calculelor de optimizare sînt prezentate în tabelul 1. Față de regimul reactorului de tip Kellog indicat în literatură [5], se constată o trecere a unei părți din gazul de răcire pentru stratul 2 către primul strat, concomitent cu un regim de temperaturi mai ridicate. Sporul de productivitate ce poate fi realizat (circa 3,4%) este doar cu puțin mai mare decît cel determinat prin metoda drumului optim [2], diferența dintre cele două metode fiind de numai 0,1%. Regimul optim de funcționare astfel determinat constituie varianta de bază.

În această lucrare, s-a făcut o diferențiere între parametrii tehnologici și cei funcționali. Prin parametri tehnologici s-au înțeles acei parametri care sînt determinați de funcționarea celorlalte utilaje din instalație și constituie mărimi de intrare pentru reactor. Parametri funcționali sînt considerați cei determinați de modul de operare a reactorului, constituind mărimi interne ale acestuia (debitele de gaz pe straturi, compozițiile gazelor și temperaturile în interiorul său). Pentru determinarea influenței parametrilor tehnologici asupra funcționării reactorului, s-a rulat în mod repetat programul de optimizare, modificînd sistematic valoarea cîte unuia din aceștia.

Influența principalilor parametri tehnologici asupra productivității reactorului de sinteză a amoniacului și a unor parametri funcționali este pusă în evidență în figurile 1—6. O caracteristică importantă, regăsită în toate aceste grafice, este stabilitatea regimului optim de funcționare, modificările de parametri implicînd modificări de debite (sau de rapoarte ale debitelor, în cazul variației debitului total) relativ reduse. Variația practic liniară a productivității cu debitul de gaz (în limitele valorilor considerate) și cu conținutul de componente inerte concordă cu graficele din [6].

Aprecierea influenței parametrilor tehnologici asupra productivității a fost făcută utilizînd indicele *IG*

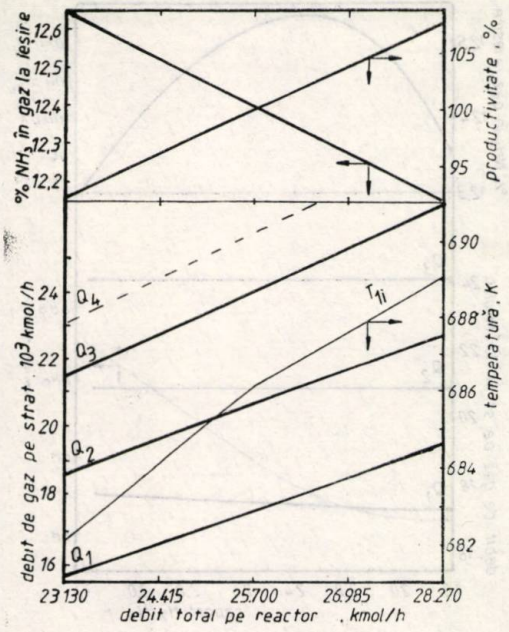


Fig. 1. Influenţa debitului de alimentare a reactorului asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

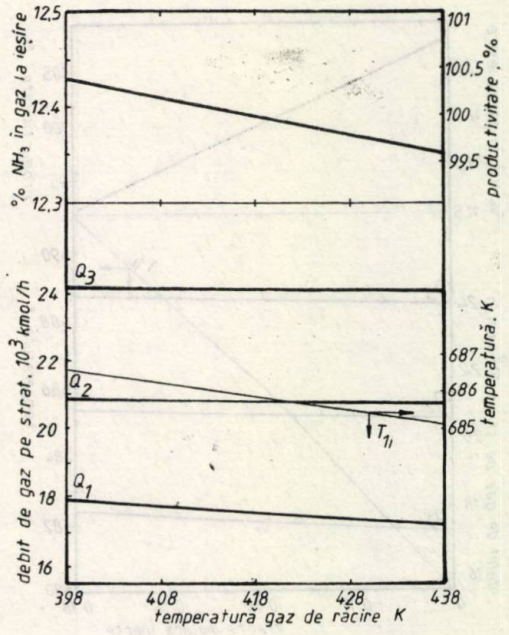


Fig. 2. Influenţa temperaturii gazelor de răcire asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

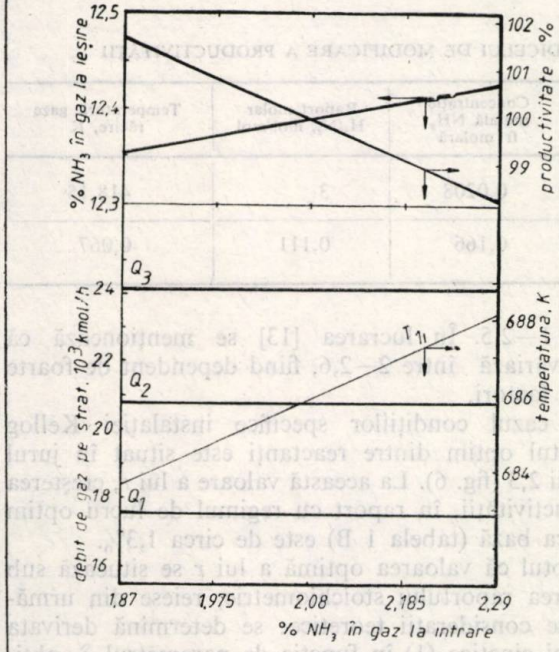


Fig. 3. Influenţa conţinutului de amoniac la intrare asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

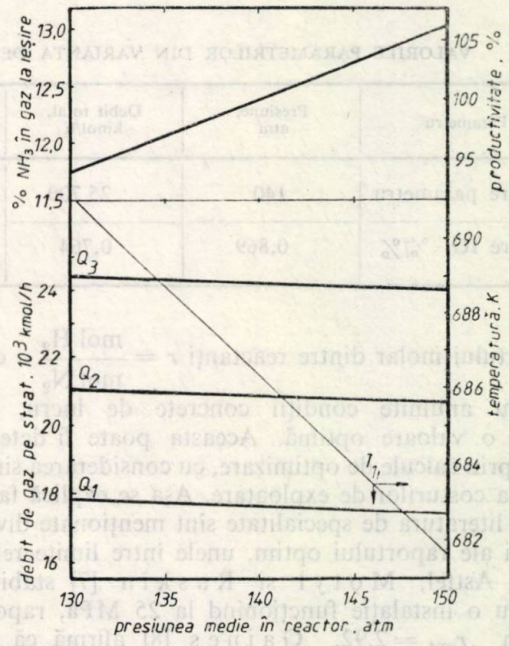


Fig. 4. Influenţa presiunii medii din reactor asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

(indicele de modificare a productivităţii), definit prin relaţia:

$$IG = \frac{\Delta G \cdot M_0}{G_0 \cdot \Delta M} \qquad (8)$$

în care ΔM reprezintă diferenţa dintre valorile parametrilor tehnologici luate în calcul, în variantele în care acestea au avut valori imediate superioare, respectiv, inferioare valorii M_0 din varianta de bază.

Parametrii din varianta de bază, ca şi valorile indicelui de modificare a productivităţii sînt prezentate în tabelul 2.

Consideraţii privind raportul optim al reactanţilor

După cum rezultă din figurile 1—5, productivitatea reactorului de sinteză a amoniacului variază practic liniar cu parametrii tehnologici investigaţi, cu excepţia

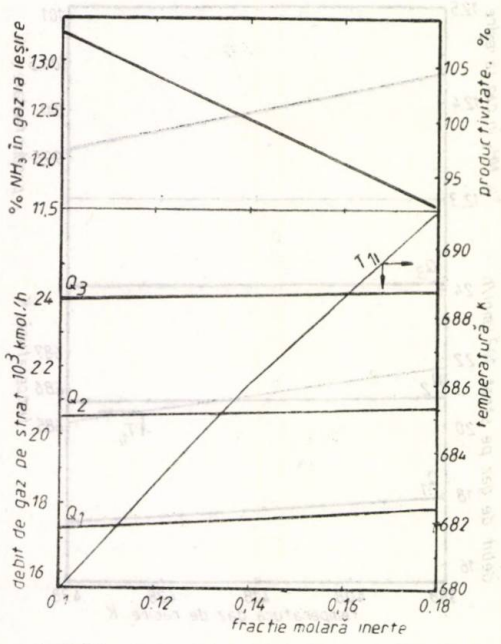


Fig. 5. Influenţa conţinutului de gaze inerte asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

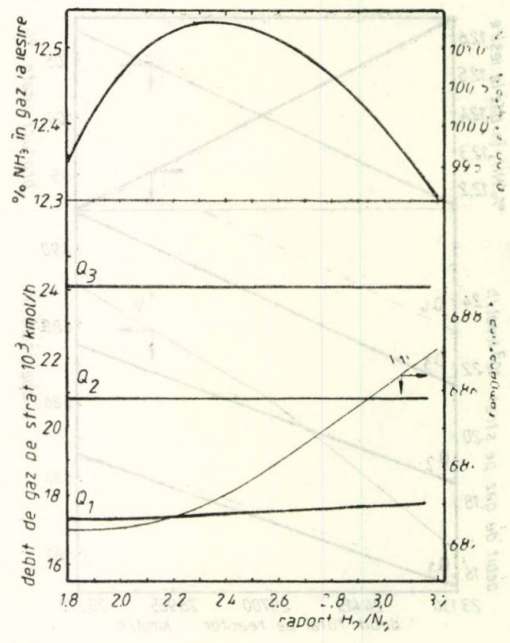


Fig. 6. Influenţa raportului molar al reactanţilor asupra parametrilor funcţionali şi a productivităţii.

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR DIN VARIANTA DE BAZĂ ŞI ALE INDICELUI DE MODIFICARE A PRODUCTIVITĂŢII

Parametru	Presiune, atm	Debit total, kmol/h	Concentraţie gaze inerte, fr. molară	Concentraţie iniţială NH_3, fr. molară	Raport molar H_2/N_2, mol/mol	Temperatură gaze răcire, K
Valoare parametru	140	25 700	0,14	0,0208	3	418,15
Valoare IG, %/%	0,869	0,764	0,300	0,166	0,111	0,067

raportului molar dintre reactanţi $r = \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } N_2}$, care, pentru anumite condiţii concrete de lucru, prezintă o valoare optimă. Aceasta poate fi determinată prin calcule de optimizare, cu considerarea simultană a costurilor de exploatare. Aşa se explică faptul că în literatura de specialitate sînt menţionate diverse valori ale raportului optim, unele între limite relativ largi. Astfel, M o t y l şi R a s k i n [7] stabilesc, pentru o instalaţie funcţionînd la 25 MPa, raportul optim $r_{opt} = 2{,}92$. G a i n e s [8] afirmă că productivitatea instalaţiilor de sinteză a amoniacului creşte în ordinea scăderii valorii r între 3,5—2,5. Într-o lucrare ulterioară [9], acelaşi autor precizează că alegerea lui r trebuie făcută comparînd sporul de producţie cu costul hidrogenului şi al energiei necesare vehiculării gazelor. Pentru exemplificare, acesta prezintă grafice de variaţie a productivităţii în limita valorilor lui r cuprinse între 1,7—3,5. A l w y n [10] descrie obţinerea unui gaz de sinteză cu $r = 2—2{,}9$, utilizat într-o instalaţie descrisă în brevetul [11] acordat firmei ICI. Într-un alt brevet aparţinînd aceluiaşi autor [12], este indicată valoarea optimă a lui r, la intrare în reactor, ca fiind cuprinsă între 1—2,5. În lucrarea [13] se menţionează că r_{opt} variază între 2—2,6, fiind dependent de foarte mulţi factori.

În cazul condiţiilor specifice instalaţiei Kellog raportul optim dintre reactanţi este situat în jurul valorii 2,3 (fig. 6). La această valoare a lui r, creşterea productivităţii, în raport cu regimul de lucru optim luat ca bază (tabela 1 B) este de circa 1,3%.

Faptul că valoarea optimă a lui r se situează sub valoarea raportului stoichiometric, reiese din următoarele consideraţii teoretice: se determină derivata relaţiei cinetice (1) în funcţie de parametrul δ, obţinîndu-se valoarea acestuia, la care viteza de reacţie este maximă.

Rezultă astfel condiţia de optim:

$$3\alpha f_{N_2} \frac{\partial f_{H_2}}{\partial \delta} + f_{H_2} \frac{\partial f_{N_2}}{\partial \delta} + 3(1-\alpha) \frac{f^2_{NH_3}}{K_a^2 f^3_{H_2}} \frac{\partial f_{H_2}}{\partial \delta} = 0 \tag{9}$$

Înlocuind în relaţiile (2) şi (3) valorile date de expresiile (5)—(7) se obţine:

$$\frac{\partial f_{H_2}}{\partial \delta} = 3 \cdot P \cdot \gamma_{H_2} \cdot \frac{1 - i_0 - Zi_0 + Z}{(3\delta + 1)^2} \tag{10}$$

şi

$$\frac{\partial f_{N_2}}{\partial \delta} = -3P\gamma_{N_2} \cdot \frac{1 - i_0 - Zi_0 + Z}{(3\delta + 1)^2} \quad (11)$$

Se introduce mărimea s definită prin relaţia:

$$s = \left| \frac{f^2_{NH_3}}{f_{N_2} \cdot f^3_{H_2}} \right| \Big/ K_a^2 \quad (12)$$

Combinînd relaţiile (9)—(12) şi efectuînd o serie de simplificări, se obţine:

$$r_{opt} = 3[\alpha + s \cdot (1 - \alpha)] \quad (13)$$

Din condiţiile limită, respectiv condiţia iniţială şi condiţia de echilibru, rezultă:

condiţia iniţială ($f_{NH_3} = 0$, deci $s = 0$)

$$r_{opt} = 3\alpha \quad (14)$$

condiţia de echilibru ($s = 1$)

$$r_{opt} = 3 \quad (15)$$

Deoarece $s \leqslant 1$, reiese din relaţia (13) că $r_{opt} \leqslant 3$. Valoarea lui r_{opt} variază cu parametrii caracteristici ai fiecărui strat de catalizator, prin intermediul mărimii s. În consecinţă, valoarea acestuia ar putea fi obţinută teoretic mediind relaţia (13) prin integrare numerică, în paralel cu calculul procesului în straturile de catalizator. Efectuînd calculul de mediere separat pentru fiecare strat, se obţine, în cazul stratului 4, $r_{opt} = 2{,}254$, valoarea practic identică cu cea rezultată din graficul din figura 6.

Pentru calcule simplificate, o aproximare bună se obţine efectuînd media aritmetică a rapoartelor optime la intrarea, respectiv, ieşirea din stratul ultim. În cazul reactorului de tip Kellog, rezultă raportul optim:

$$r_{opt} = \frac{1{,}9 + 2{,}73}{2} = 2{,}315$$

Relaţia teoretică (13) îşi găseşte o confirmare practică deplină în datele experimentale obţinute de Uchida şi Kuraishi [14]. Graficele prezentate în figura 7, construite pe baza datelor acestora de către Hays şi colaboratorii [15], prezintă o variaţie clară a raportului optim dintre reactanţi între valori apropiate de trei, pentru condiţii apropiate de echilibru (viteze volumetrice mici) şi valori foarte apropiate de 1,5, la grade de transformare tinzînd către zero (viteze volumetrice foarte mari). Autorii respectivi au obţinut grafice asemănătoare şi prin prelucrarea datelor lui Nielsen [16]. Pe această cale, se confirmă, atît teoretic cît şi practic, valoarea $\alpha = 0{,}5$ utilizată curent în ecuaţiile cinetice de tip Temkin [4]. Într-adevăr, considerînd $\alpha = 0{,}5$, rezultă din relaţia (14) $r_{opt} = 1{,}5$, valoare practic identică cu cea rezultată din intersecţia curbei rapoartelor optime din figura 7, cu abscisa în punctul corespunzător valorii zero a concentraţiei amoniacului·

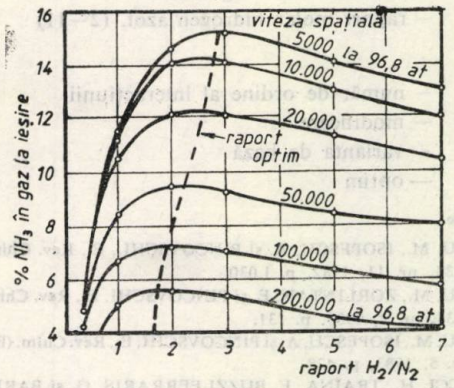


Fig. 7. Influenţa raportului molar H_2/H_2 şi a timpului de contact asupra procentului de amoniac determinat la ieşirea din reactor [14]

Concluzii

A fost elaborat un program de modelare şi optimizare, utilizînd metoda gradientului pentru reactoarele de sinteză a amoniacului care folosesc răcirea cu gaz de sinteză proaspăt. S-a constatat că metoda „drumului optim" propusă anterior de autori conduce, în cazul reactoarelor de acest tip, la valori apropiate de optimumul absolut.

S-a stabilit dependenţa concentraţiei amoniacului în gazele finale, a productivităţii şi a parametrilor funcţionali, de principalii parametri tehnologici ai procesului. Graficele obţinute pot servi ca bază pentru calcule de optimizare economică.

A fost stabilit un indice de modificare a productivităţii, determinîndu-se o ordine a „sensibilităţii" productivităţii reactorului la variaţii ale parametrilor tehnologici.

S-a propus o relaţie relativ simplă pentru determinarea raportului optim al reactanţilor. Cu ajutorul acestei relaţii s-a putut demonstra că valoarea $\alpha = 0{,}05$ propusă pentru ecuaţiile de tip Temkin, îşi găseşte confirmarea în practică.

Notaţii

a	— variabilă auxiliară (5)
b_1, b_2	— variabilă auxiliară (6, 7)
E	— energie de activare, kJ/kmol
f	— fugacitate
G	— productivitate, kmol NH_3/h
IG	— indice de modificare a productivităţii, %/%
i_0	— fracţiune molară inerte la intrarea în reactor
K_2	— constanta de viteză a reacţiei inverse
K_a	— constanta de echilibru a reacţiei: $1{,}5\,H_2 + 0{,}5\,N_2 \leftrightarrows NH_3$, atm^{-1}
M	— valoare numerică a parametrului tehnologic
P	— presiune medie în reactor, atm
Q	— debit, kmol/h
$\vec{Q}$	— vector al debitelor de pe primele 3 straturi
R	— constanta gazelor perfecte, 8,314 kJ/kmol·K
r	— raport molar al reactanţilor, moli H_2/moli N_2
s	— variabilă auxiliară (12)
T	— temperatură, K
W_R	— viteză de reacţie, kmol NH_3/h/m^3 catalizator
Z	— fracţiune molară a amoniacului
α	— ordin cinetic

γ — coeficient de fugacitate
3δ — raport molar hidrogen/azot, (2—11)

Indici

i — număr de ordine al interacţiunii
m — modificare
o — varianta de bază
opt — optim

Bibliografie

1. BELCU, M., ISOPESCU, A. şi PINCOVSCHI., E., Rev. Chim. (Bucureşti) **33**, nr. 11, 1982, p. 1 030.
2. BELCU, M., ZORLINŢAN, E. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti) **34**, nr. 2, 1983, p. 131.
3. BELCU, M., ISOPESCU, A. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 5, 1983, p. 428
4. GUACCI, H., TRAINA, F, BUZZI-FERRARIS, G. şi BARISOM, R. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **16**, nr. 2, 1977, p. 166.
5. SLACK, A. V. şi JAMES, G. S. R., ,,Ammonia 2", **III**, ed. Marcel Dekker, Inc. 1973.
6. * * * Prospect firma BASF. Catalizator S 6—10 K 0013 e/5.74
7. MOTYL, D. N. şi RASKIN, A. YA., Khin. Prom. 1983, nr. 9, p. 574
8. GAINES, L. D. Ind. Eng. Chem., Prod. Des. Dev. 16, nr. 3, 1977 p. 381
9. GAINES, L. D. Chem. Eng. Sci., **34**, nr. 1, 1979, p. 37.
10. ALWYN, P., Brevet Anglia nr. 2027737 A., Cl. C 01B 3/02 18.06.1979
11. * * * ICI Eur. Pat. Appl. 993 — cf 10.
12. ALWYN, P. Eur. Pat. Appl. EP 49.967, Cl C.01 B 3/02, 21—04.1982 — cf CA 97; 25.899 r.
13. KUBEC, J. BURIANOVA, J. şi BURIANEC, Z., Int. Chem. Eng. **14**, nr. 4, 1974, p. 629.
14. UCHIDA, H. şi KURAISHI, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, nr. 2, 1955, p. 106.
15. HAYS, G. E., POSKA, F. L. şi STAFFORD, J. D., Chem. Eng. Progress, **60**, nr. 1, 1964, p. 61.
16. NIELSEN, A., ,,An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia 3 d ', ed. Jul Gjellerups Forlang, Copenhaga 1968 — cf [15].

Intrat în redacţie: 12. IX. 1985.

recenzii

* * * Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems. **Reacţii chimice în sisteme impiedicate organice şi anorganice.** Editor R. Setton, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 1985, 452 pag.

În iunie 1985 a avut loc la Les Bézards, în Franţa, un congres internaţional consacrat sistemelor organice sau anorganice impiedicate. Acest domeniu de cercetare multidisciplinar a cunoscut o dezvoltare impetuoasă în ultimii ani. Ideea fundamentală de la care s-a plecat în toate aceste studii a fost aceea de a explora cum şi în ce măsură se poate modifica geometria înconjurării imediate a unei molecule şi cum se traduc efectele rezultate în reactivitatea ei. Pornind de la această idee simplă a împiedecărilor configuraţionale asupra mecanismelor de reacţie, există diferite căi prin care au putut fi create sisteme împiedicate, fie steric, fie în alt mod.

Volumul cuprinde textul celor 32 de comunicări prezentate şi este împărţit în şapte secţiuni corespunzînd fiecare unei clase de substanţe.

Din prima clasă de substanţe organice se evidenţiază ciclodextrina şi compuşii similari, calixarenele care sînt oligomeri ai formaldehidei cu *p*-alchilfenolii şi eterii coroană. Scopul utilizării lor este acela de a obţine prin sinteză molecule foarte diferite de structura chimică a proteinelor din enzime, dar care să fie capabile să catalizeze reacţiile, ca şi enzimele, cu viteze şi selectivităţi ridicate. Ciclodextrinele, oligomeri ciclici ai glucozei, sînt utilizate în chip de capcane, prin care se realizează împiedicări geometrice. Se urmăresc, astfel, reacţii în care dextrinele şi derivaţii lor se comportă ca nişte peptidaze, ribonucleaze, ca nişte enzime care utilizează piridoxal şi piridoxamine, ca enzime care folosesc pirofosfatul de tiamină drept coenzimă şi ca nişte catalizatori pentru reacţii Diels-Alder.

O a doua clasă o formează zeoliţii naturali şi sintetici, a căror importanţă a crescut odată cu folosirea lor în reacţiile de conversie a metanolului la hidrocarburi.

Comunicările prezentate descriu diferite aspecte ale structurii acestor aluminosilicaţi şi a rolului diferiţilor cationi în neutralizarea sarcinii electrice a reţelei cristaline. O importanţă deosebită se acordă formării diferitelor tipuri de canale în structuri, mai ales la zeoliţii ZSM-5, ZSM-11 şi Faujasit.

Acţiunea catalitică a zeoliţilor a fost prezentată în legătură cu structura şi proprietăţile lor acide, în cazul conversiei acizilor carboxilici şi a hidroconversiei *n*-decanului.

Mineralele stratificate de tipul montmorilonit sau beidelit constituie, de asemenea, solide cu proprietăţi catalitice care, datorită structurii, determină împiedicări cu rezultate marcante asupra selectivităţii unor reacţii din chimia organică: transformări de alcooli la aldehide sau cetone, tioli la disulfuri, nitrări de fenoli, alchilări Friedel-Crafts, clorurări de parafine sau cracări şi izomerizări *n*-heptan. Grafitul în care se introduc diferite substanţe conduce, de asemenea, la reacţii chimice împiedicate. De exemplu, cu ajutorul superacidului SbF_5, se obţin izomerizări şi cracări de hidrocarburi chiar la temperatura camerei. Din păcate, acest sistem catalitic se dezactivează rapid şi, de aceea, nu poate fi utilizat industrial. Un alt sistem catalitic îl prezintă grafitul cu metale alcaline sau halogenuri, alcaline, în reacţiile de gazeificare a cărbunelui.

Un alt tip de structuri care poate produce reacţii împiedicate îl constituie micelele coloidale şi microemulsiile. Spre deosebire de celelalte sisteme menţionate, agregatul micelar are o viaţă scurtă de cîteva milisecunde, ceea ce îl face deosebit de util în anumite cazuri, ca de exemplu încapsularea unor medicamente pentru priză orală. În microemulsii, au loc multe reacţii cu stereo şi regioselectivitate: izomerizări de eterioximă, fotocicloadiţii şi fotodimerizări.

Alte clase de substanţe discutate au fost bronzurile metalice, în reacţiile de stocare a hidrogenului, de oxidare a CO, de dehidrogenare a benzenului şi CO sau de dehidratare a alcoolilor şi acizii silicici care pot cataliza formarea porfirinelor prin condensarea aldehidei benzoice cu pirol.

Lucrările acestui simpozion deschid o perspectivă nouă în abordarea unei probleme de relaţii între sinteză şi structură, atît în chimia anorganică cît şi în cea organică.

Volumul se adresează unui cerc larg de chimişti, de diferite specialităţi care sînt interesaţi de căi noi, neconvenţionale de sinteză a substanţelor.

N. I. IONESCU

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare

II. Testarea teoretică şi experimentală a modelului

C.Z.: 66.048.37:681.5.015

Partea a doua a prezentului ciclu de patru articole expune testarea teoretică şi experimentală a noului model propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. Testarea teoretică s-a efectuat prin analiza răspunsurilor simulate ale unei coloane alcătuită din talere reale la diferite semnale introduse în parametrii de operare a procesului: debitul, compoziţia şi starea termică a alimentării, raportul de reflux, fluxul de încălzire a blazului. Tipul semnalelor a fost treaptă şi oscilant. Verificarea experimentală a urmărit reproducerea prin simulare a comportării în regim dinamic a unei coloane de rectificare de laborator. Toate rezultatele obţinute au confirmat corectitudinea modelului propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare a amestecurilor multicomponente.

The second part of the four papers series devoted to the dynamic simulation of the rectification processes presents the theoretical and experimental testing of the new model. The theoretical test was achived by analyzing the simulated model response to step and periodic changes in: feed flow-rate, composition and thermal condition, reflux ratio, heat imput. The experimental verification consisted in the simulation of the dynamic regime of a laboratory rectification column. The performed tests confirmed the correctness of submitted dynamic model.

Вторая часть настоящего цикла четырех статей излагает теоретическую и экспериментальную проверку новой модели, предложенной для динамического симулирования процессов ректификации. Теоретическая проверка осуществлялась путем анализа симулированных ответов колонны, состоящей из реальных тарелок, на различные сигналы, введенные в параметры оперирования процесса: расход, состав и термическое состояние подачи, флегмовое число, поток нагревания куба. Сигналы были ступенчатого и колебательного типа. Экспериментальная проверка имела целью возпроизводить симулированием поведение в динамическом режиме лабораторной ректификационной колонны. Все полпченные результаты подтвердили точность предлагаемой модели для динамического симулирования процессов ректификации многокомпонентных смесей.

Corectitudinea noului model propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare, expus într-un articol anterior [1], este investigată în cele ce urmează atît pe cale teoretică, cît şi experimental. Testarea teoretică s-a efectuat prin analiza răspunsurilor unei coloane alcătuite din talere reale la diferite tipuri de semnale introduse în parametrii de operare ai procesului, în timp ce verificarea experimentală a constat în reproducerea comportării în regim dinamic a unei coloane de rectificare de laborator.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Testarea modelului cu ajutorul semnelor treaptă

Utilizarea semnalelor de diferite tipuri constituie o practică curentă pentru verificarea modelelor proceselor în regim dinamic şi pentru obţinerea de informaţii utile pentru aplicaţiile respectivelor modele. În scopul testării noului model de simulare dinamică a proceselor de rectificare s-au folosit semnale treaptă pentru următoarele mărimi: debitul de alimentare, raportul de reflux, încălzirea blazului, starea termică a alimentării, compoziţia alimentării. S-a studiat pentru fiecare astfel de semnal răspunsul dinamic al unei coloane de recificare cu parametrii constructivi

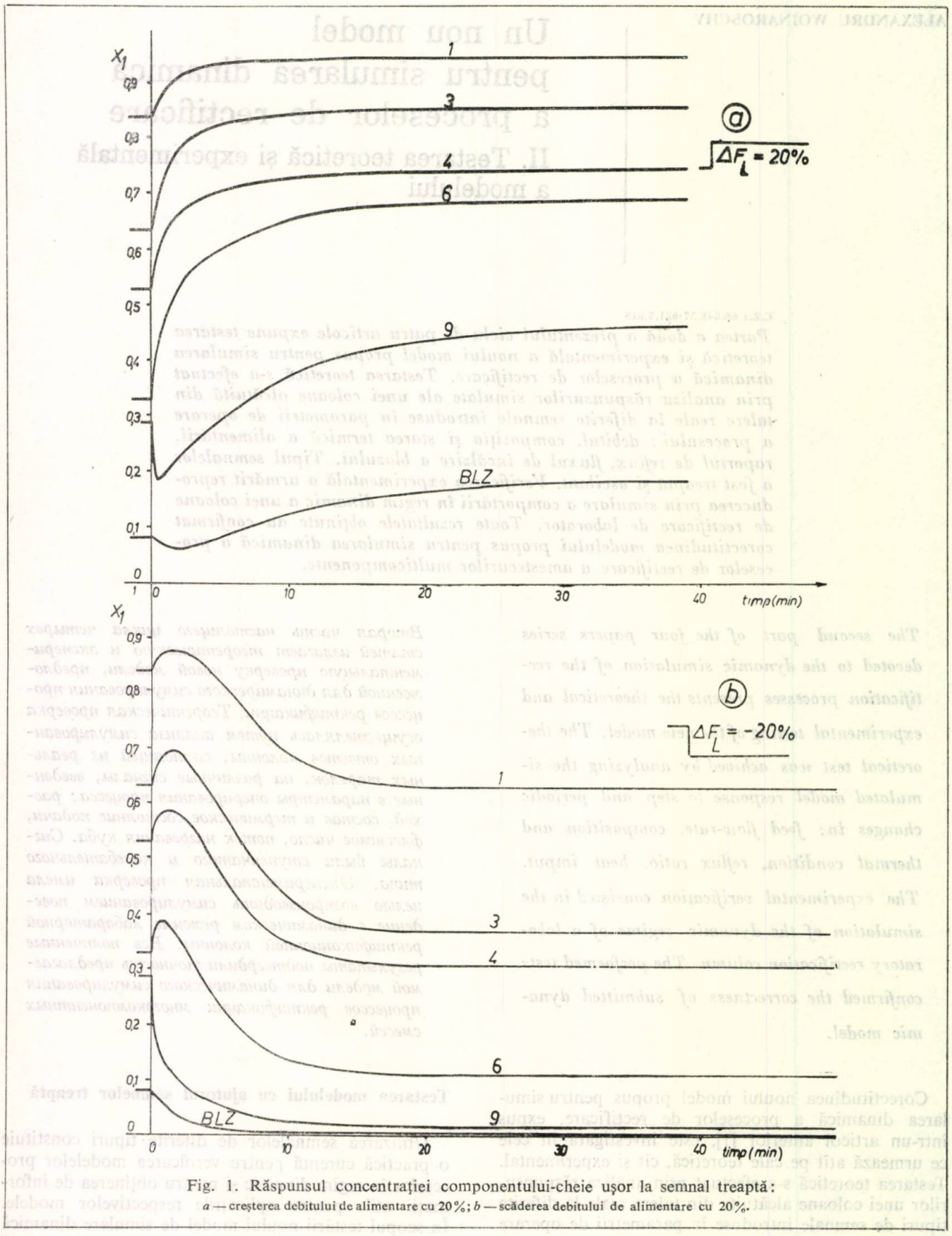


Fig. 1. Răspunsul concentrației componentului-cheie ușor la semnal treaptă: *a* — creșterea debitului de alimentare cu 20%; *b* — scăderea debitului de alimentare cu 20%.

și de operare menționați anterior [1]. S-au confruntat stările staționare inițiale și finale rezultate ca urmare a respectivelor semnale, pentru fiecare din acestea, celelalte condiții de operare fiind menținute nemodificate. S-au obținut următoarele rezultate:

a. Majorarea *debitului de alimentare* cu 20% provoacă o scădere a temperaturii lichidului de pe talere în conformitate cu noul bilanț termic, în care nu s-a modificat nici încălzirea blazului și nici raportul de reflux. Ca urmare, crește pe fiecare taler concen-

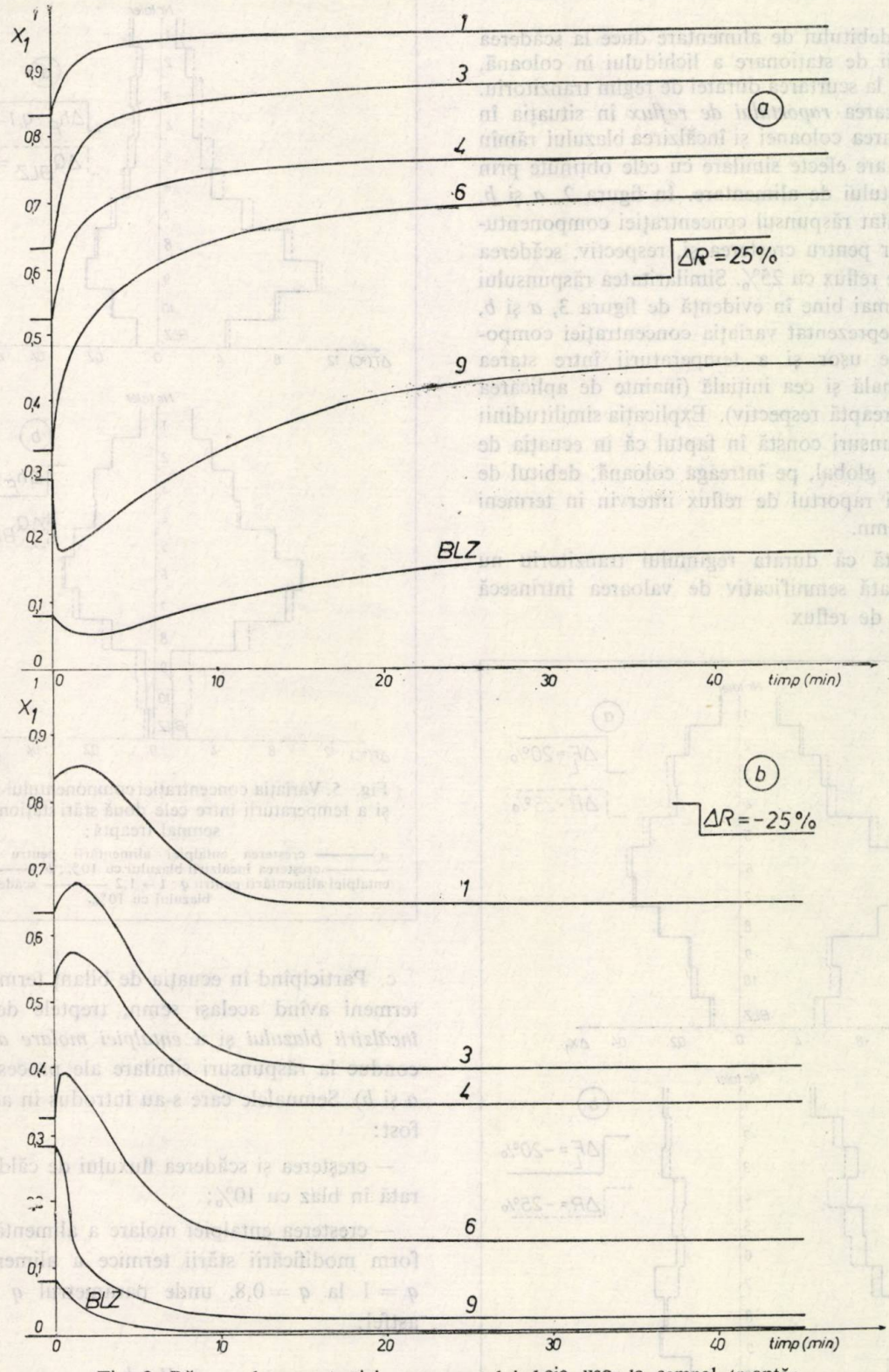


Fig. 2. Răspunsul concentrației componentului-cheie ușor la semnal treaptă: *a* — creșterea raportului de reflux cu 25%; *b* — scăderea raportului de reflux cu 25%.

trația componentului-cheie ușor (fig. 1, *a*). În caz de micșorare a debitului de alimentare cu 20 %, răspunsul este inversat (fig. 1, *b*). În cazul majorării debitului, cel mai lung regim tranzitoriu îl prezintă blazul, datorită valorii relativ mari a volumului său. În cazul micșorării debitului de alimentare, durata regimului tranzitoriu este determinată de talerele superioare puternic influențate de reflux (scăderea debitului de alimentare conducînd la creșterea vaporizării și în condițiile menținerii constante a rapor-

tului de reflux, implicit, la creşterea debitului de reflux).

Creşterea debitului de alimentare duce la scăderea duratei medii de staţionare a lichidului în coloană, şi ca urmare, la scurtarea duratei de regim tranzitoriu.

b. Modificarea *raportului de reflux* în situaţia în care alimentarea coloanei şi încălzirea blazului rămîn neschimbate are efecte similare cu cele obţinute prin variaţia debitului de alimentare. În figura 2, *a* şi *b*, este reprezentat răspunsul concentraţiei componentului-cheie uşor pentru creşterea şi, respectiv, scăderea raportului de reflux cu 25%. Similaritatea răspunsului este pusă şi mai bine în evidenţă de figura 3, *a* şi *b*, în care s-a reprezentat variaţia concentraţiei componentului-cheie uşor şi a temperaturii între starea staţionară finală şi cea iniţială (înainte de aplicarea semnalului treaptă respectiv). Explicaţia similitudinii acestor răspunsuri constă în faptul că în ecuaţia de bilanţ termic global, pe întreaga coloană, debitul de alimentare şi raportul de reflux intervin în termeni cu acelaşi semn.

Se constată că durata regimului tranzitoriu nu este influenţată semnificativ de valoarea intrinsecă a raportului de reflux.

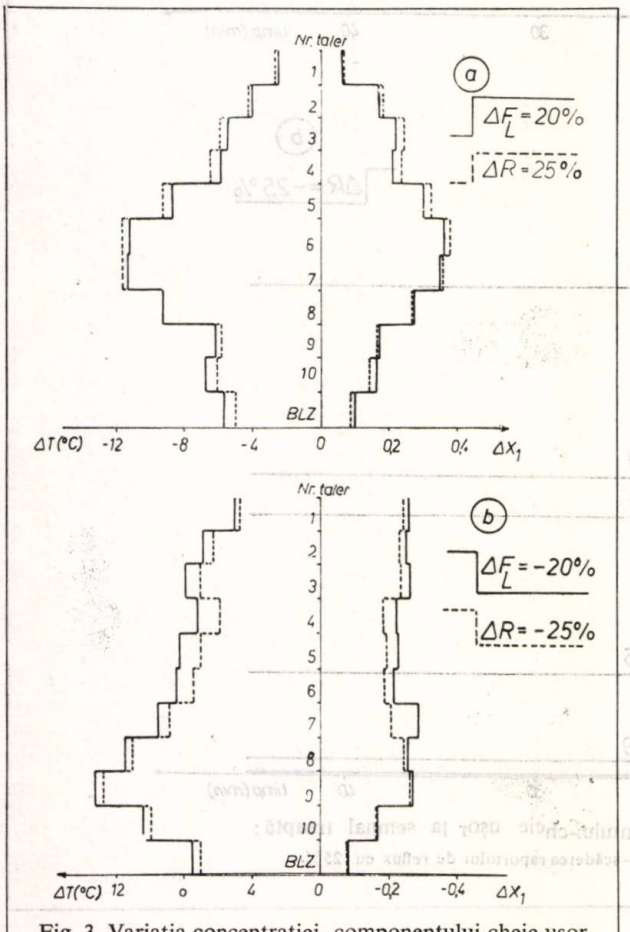


Fig. 3. Variaţia concentraţiei componentului-cheie uşor şi a temperaturii între cele două stări staţionare pentru semnal treaptă:

a ——— creşterea debitului de alimentare cu 20%; - - - - creşterea raportului de reflux cu 25%; *b* ——— scăderea debitului de alimentare cu 20%; - - - - scăderea raportului de reflux cu 25%.

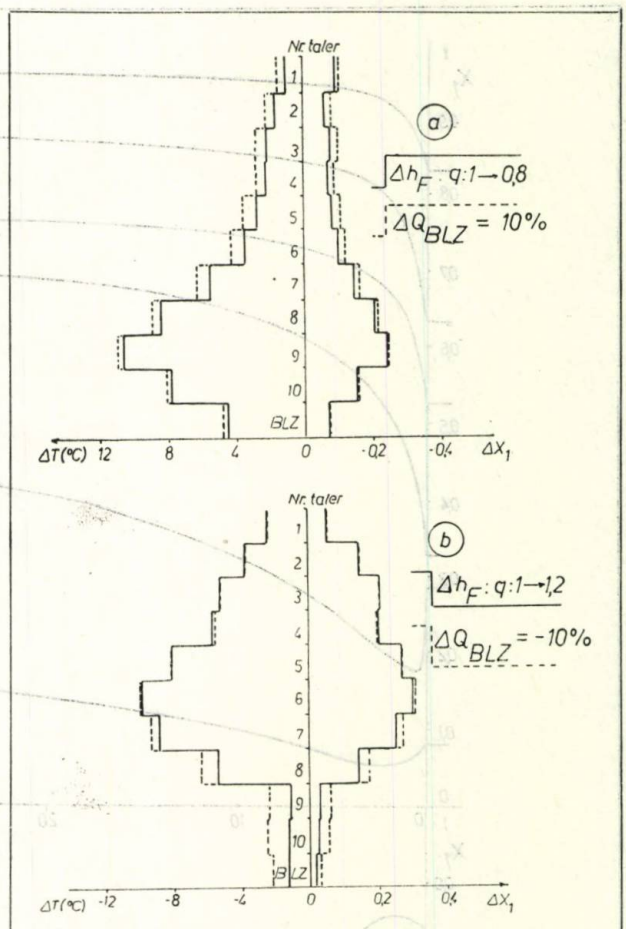


Fig. 5. Variaţia concentraţiei componentului-che e uşor şi a temperaturii între cele două stări staţionare pentru semnal treaptă:

a ——— creşterea entalpiei alimentării pentru q: $1 \rightarrow 0{,}8$; - - - - creşterea încălzirii blazului cu 10%; *b* ——— scăderea entalpiei alimentării pentru q: $1 \rightarrow 1{,}2$ - - - - scăderea încălzirii blazului cu 10%.

c. Participînd în ecuaţia de bilanţ termic global cu termeni avînd acelaşi semn, treptele de variaţie a *încălzirii blazului* şi a *entalpiei molare a alimentării* conduc la răspunsuri similare ale procesului (fig. 4, *a* şi *b*). Semnalele care s-au introdus în acest sens au fost:

— creşterea şi scăderea fluxului de căldură transferată în blaz cu 10%;

— creşterea entalpiei molare a alimentării h_F conform modificării stării termice a alimentării de la $q = 1$ la $q = 0{,}8$, unde parametrul q este definit astfel:

$$q = \frac{H - h_F}{H - h} \qquad (1)$$

h şi H fiind entalpiile molare ale condensatului şi vaporilor saturaţi corespunzătoare compoziţiei amestecului de alimentare;

— scăderea entalpiei alimentării conform modificării stării termice a alimentării de la $q = 1$ la $q = 1{,}2$.

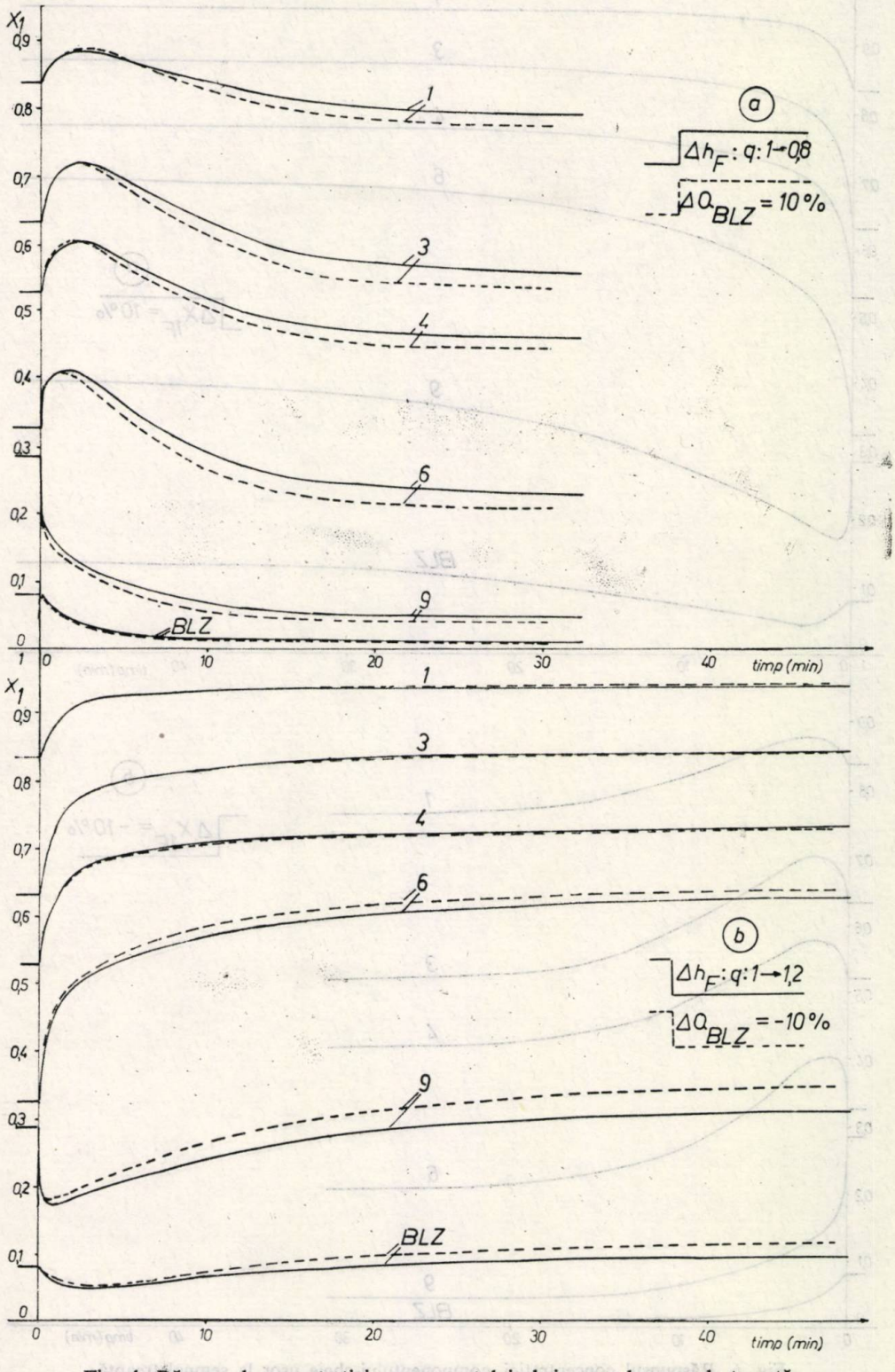


Fig. 4. Răspunsul concentrației componentului cheie ușor la semnale treaptă:
a ——— creșterea entalpiei alimentării pentru $q: 1 \rightarrow 0{,}8$; - - - - creșterea încălzirii blazului cu 10%;
b ——— scăderea entalpiei alimentării pentru $q: 1 \rightarrow 1{,}2$; - - - - scăderea încălzirii blazului cu 10%.

Creșterea aportului de entalpie introdusă în coloană conduce la majorarea temperaturii și, în consecință, la scăderea concentrației componentului-cheie ușor în favoarea celui greu (fig. 4, *a*) și invers, în caz de scădere a aportului de entalpie (fig. 4, *b*).

De asemenea, creșterea aportului de entalpie conducînd la creșterea debitului de vapori și, respectiv, de reflux (la raport de reflux constant), scade durata medie de staționare pe talere; ca urmare, aceasta

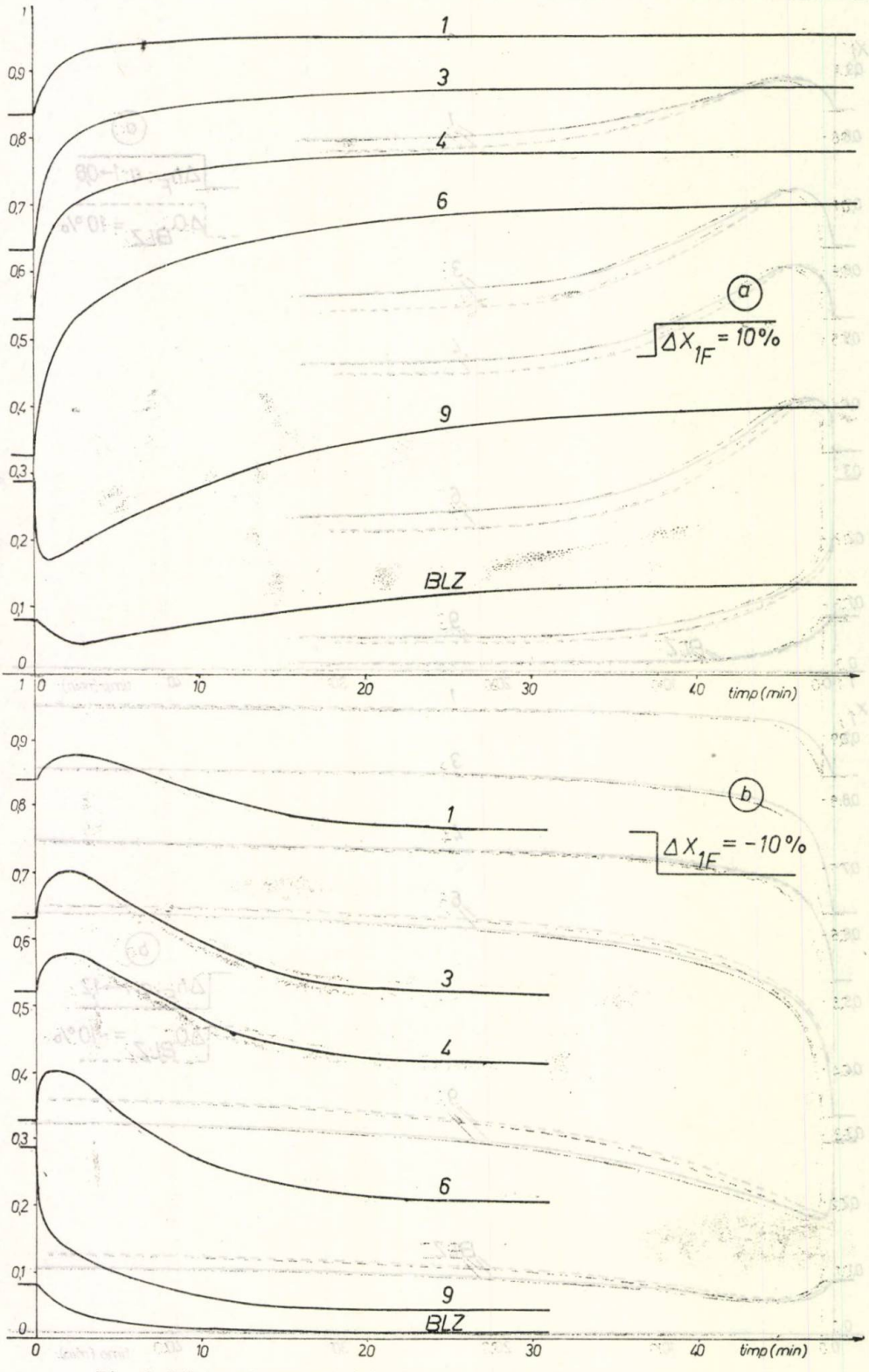


Fig. 6. Răspunsul concentrației componentului-cheie ușor la semnal treaptă:
a — creșterea concentrației de alimentare a componentului-cheie ușor cu 10%; *b* — scăderea concentrației de alimentare a componentului-cheie ușor cu 10%.

conduce la durate de regim tranzitoriu mai reduse decît în cazul în care scade aportul de entalpie introdusă în coloană.

În figura 5, *a* și *b*, s-a reprezentat variația concentrației componentului-cheie ușor și a temperaturii între starea staționară finală și cea inițială, pentru respectivele semnale aplicate stării termice a alimentării și încălzirii blazului. Ca și în cazul variațiilor debitului de alimentare și ale raportului de reflux, și pentru variațiile entalpiilor de alimentare sau

încălzire, modificările concentraţiilor şi ale temperaturilor sînt maxime pentru talerele situate la mijlocul zonei de epuizare, respectiv pentru talerele *6—9*. Rezultatul concordă cu constatări similare prezentate în [2], obţinute la simularea dinamică a unei coloane de separare a amestecului etilenă—etan cu ajutorul unui model matematic mai simplu. Se apreciază că aceste talere prezintă o importanţă deosebită pentru amplasarea traductoarelor sistemelor de reglare automată a procesului.

d. Un ultim semnal-treaptă a fost aplicat asupra *concentraţiei de alimentare a componentului-cheie uşor*, cu o creştere şi, respectiv, o scădere cu 10%. Concentraţiile celorlalţi doi componenţi au fost corespunzătoare cu raportul lor iniţial (3:1). Rezultatele prezentate în figura 6, *a* şi *b*, sînt cele previzibile: îmbogăţirea amestecului de alimentare cu component-cheie uşor conduce la creşterea în întreaga coloană a concentraţiei acestuia, iar scăderea concentraţiei componentului-cheie uşor în alimentare are ca efect scăderea corespunzătoare a concentraţiei sale în întreaga coloană. Şi în acest caz, variaţiile maxime se obţin la mijlocul zonei de epuizare (fig. 7, *a* şi *b*).

Testarea modelului cu ajutorul unui semnal oscilant

Un rezultat spectaculos s-a obţinut prin introducerea unui semnal oscilant asupra concentraţiei de alimentare a componentului-cheie uşor, chiar dacă natura şi scopul acestui semnal sînt pur teoretice.

Amplitudinea semnalului a fost de 10% din valoarea medie, iar perioada $T = 48$ s. În consecinţă, ecuaţia de variaţie în raport cu timpul t a concentraţiei componentului-cheie uşor în alimentare x_{1F} este:

$$x_{1F} = 0{,}6 + 0{,}1 \sin \frac{2\pi}{T} t \qquad (2)$$

Concentraţiile celorlalţi doi componenţi au oscilat similar, păstrîndu-se constant raportul lor iniţial de 3:1.

Durata simulării a fost de 50 de perioade (40 min) pentru a se asigura stabilizarea răspunsului. În figura 8 este reprezentat răspunsul concentraţiei pe talere a componentului-cheie uşor în cursul primelor şi ultimelor 4 perioade. Se observă că răspunsul la fiecare taler respectă alura semnalului, avînd aceeaşi perioadă, dar amplitudini şi faze diferite; amplitudinea este maximă pe talerul de alimentare şi scade progresiv în talerele inferioare, devenind practic nulă pentru blaz. Amplitudinea scade foarte repede la talerele de deasupra celui de alimentare, unde transmiterea semnalului se face prin intermediul debitului de vapori şi unde intervine şi efectul de atenuare a refluxului. Răspunsurile sînt defazate

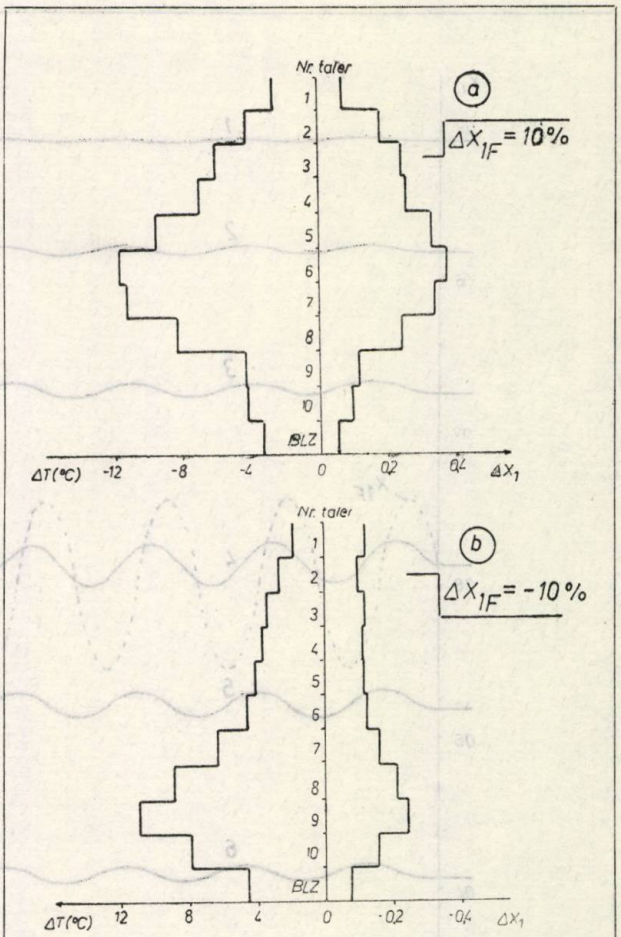


Fig. 7. Variaţia concentraţiei componentului-cheie uşor şi a temperaturii între cele două stări staţionare pentru semnal treaptă:

a — creşterea concentraţiei componentului-cheie uşor în alimentare cu 10%; *b* — scăderea concentraţiei componentului cheie uşor în alimentare cu 10%.

în timp, corespunzător întîrzierii pe care o introduce fiecare taler.

Propunînd pentru calculul variaţiei în timp a concentraţiei componentului-cheie uşor de pe talerul j, x_{1j}, următoarea ecuaţie:

$$x_{1j} = \bar{x}_{1j} + A_{1j} \sin\left(\frac{2\pi}{T} t - \Delta\varphi_j\right) \qquad (3)$$

din valorile instantanee x_{1j} la diferiţi timpi de pe parcursul ultimei perioade simulate s-au calculat valorile concentraţiilor medii $\bar{x}_{1j}$, ale amplitudinii A_{1j} şi ale defazajului $\Delta\varphi_j$. Valoarea defazajului unghiular $\Delta\varphi_j$ s-a transformat în unităţi de timp conform relaţiei corespunzătoare:

$$\Delta t_j = \Delta\varphi_j \frac{T}{2\pi} \qquad (4)$$

S-a calculat, de asemenea, durata medie de staţionare a lichidului pe taler $\bar{\tau}_{Lj}$ ca raport între volumul talerului şi debitul volumetric de lichid ce curge

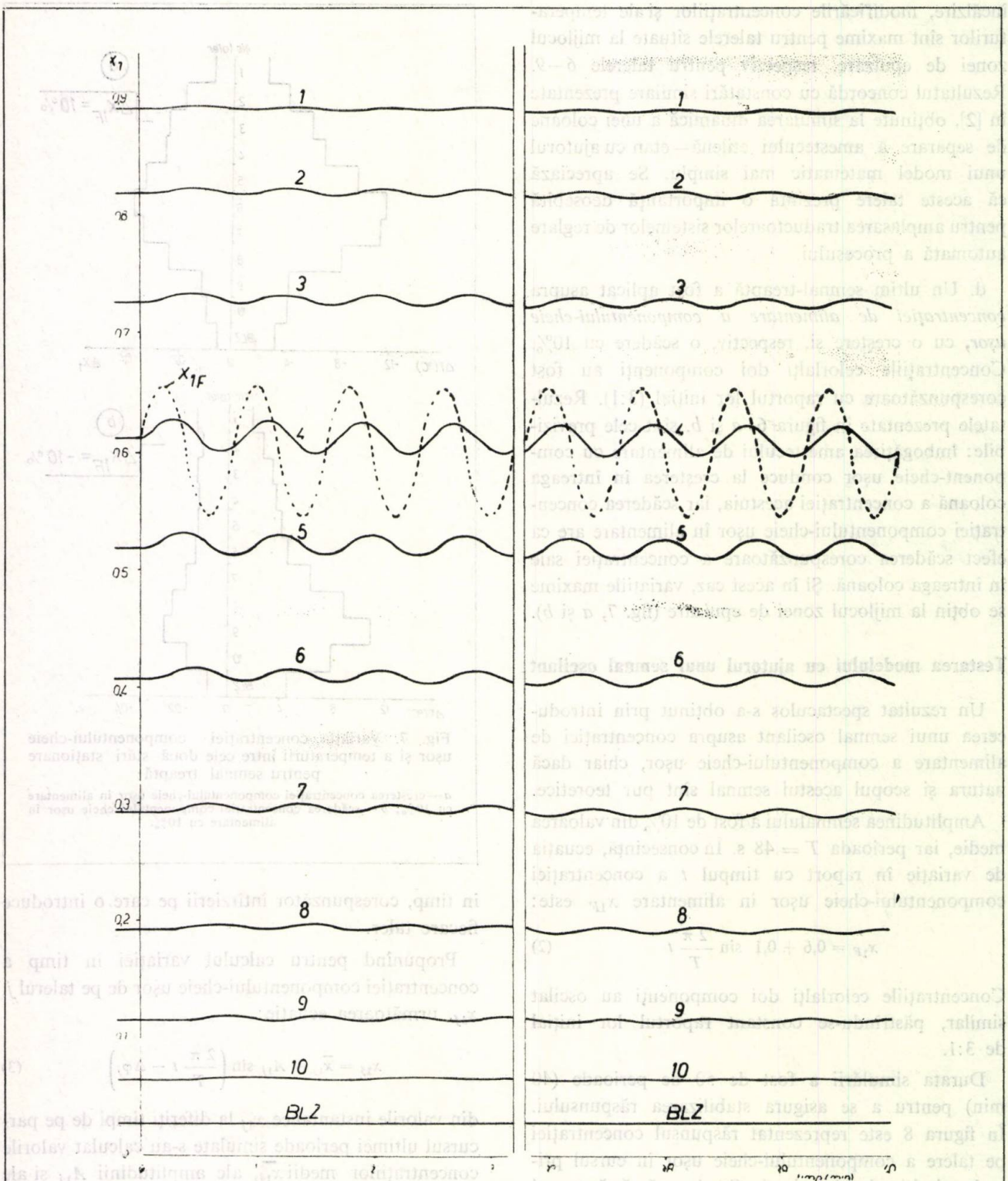


Fig. 8. Răspunsul concentrației componentului-cheie ușor (———) la semnal oscilant pe concentrația de alimentare (— — —).

de pe fiecare taler. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1, unde $(x_{1j})_0$ reprezintă valorile inițiale staționare ale concentrației componentului 1 pe talerul j.

Analiza rezultatelor obținute conduce la următoarele concluzii [3]:

— Funcționarea coloanelor de rectificare în regim oscilant al compozițiilor de alimentare nu conduce la

Tabelul 1

Talerul j	$(x_{1j})_0$	$\bar{x}_{1j}$	A_{1j}	Δt_j, s	$\bar{\tau}_{Lj}$, s	$\sum_{k=4}^{j} \bar{\tau}_{Lk}$, s	$\left[\left(\Delta t_j / \sum_{k=4}^{j} \bar{\tau}_{Lk}\right) - 1\right] \cdot 100\%$
1	0,8893	0,88920	0,00114	18,95	—	—	—
2	0,8181	0,81795	0,00213	17,24	—	—	—
3	0,7264	0,72620	0,00412	13,87	—	—	—
4	0,6116	0,61145	0,01330	5,88	5,73	5,73	2,62
5	0,5185	0 51830	0 00808	10,96	5,68	11,41	—3,94
6	0,4073	0,40710	0,00460	16,58	5,60	17,01	—2,53
7	0,2928	0,29260	0,00292	23,21	5,52	22,53	3,02
8	0,1925	0,19230	0,00194	28,60	5,43	27,96	2,29
9	0,1166	0,11650	0,00134	32,46	5,35	33,31	—2,55
10	0,0656	0,06555	0,00065	35,41	5,32	38,63	—8,34
BLZ	0,0278	0,02775	$< 10^{-4}$	—	—	—	—

îmbunătățirea separării prin intensificarea transferului de masă datorită modificării continue a „forței de transfer". Influența altor oscilații (de exemplu debit de alimentare) asupra transferului de masă este posibil a fi studiată pe modelul expus, după o completare corespunzătoare a secțiunii de hidrodinamică.

— Durata de întîrziere a răspunsului pentru fiecare taler în raport cu semnalul este practic egală cu timpul mediu de staționare cumulat de la locul semnalului (talerul 4) pînă la talerul respectiv. Diferențele relative procentuale între aceste mărimi expuse în ultima coloană a tabelului 1 sînt de 2—3% și într-un singur caz — 8,34% și se datoresc în mare parte erorilor la calculul necunoscutelor din ecuația (3), întrucît s-a dispus de date cu numai 4 zecimale [3]. Egalitatea dintre întîrzierea răspunsului și durata medie corespunzătoare de staționare este tipică pentru amortizarea fluctuațiilor proceselor caracterizate prin modele așa-zis „celulare" [4], cum este, de altfel, și în cazul de față.

Verificarea modelului pe bază de determinări experimentale

O verificare suplimentară a modelului anterior elaborat a fost efectuată prin confruntarea răspunsului dinamic simulat cu cel obținut în urma introducerii unui semnal treaptă într-o coloană de rectificare de laborator.

Instalația experimentală pe care s-au făcut determinările a constat dintr-o coloană de rectificare de sticlă avînd 17 talere cu clopoței și diametrul interior de 0,023 m. Pentru blazul coloanei s-a folosit un balon cu 4 gîturi, fiind prevăzut cu manometru, termometru și pîlnie cu ventil, pentru alimentare. Blazul a fost etalonat volumetric pentru a permite măsurarea cantității de lichid, iar încălzirea s-a făcut electric, cu posibilitate de variație a fluxului caloric cu autotransformator ATR 8. S-a folosit cap refrigerator de distilare prevăzut cu termometru și măsurător de reflux la vîrful coloanei. Presiunea la vîrful coloanei, refrigeratorul fiind deschis, a fost cea atmosferică, citită la barometrul din laborator. Pentru adiabatizare, coloana a fost izolată cu spumă poliuretanică. S-a lucrat cu amestecul binar benzen—toluen, cei doi componenți fiind inițial purificați separat prin distilare și ținuți pe sodiu, pentru eliminarea umidității. Puritatea componenților a fost verificată refractometric.

Într-o *primă etapă a determinărilor experimentale* s-a încărcat blazul coloanei cu amestecul menționat în raportul molar benzen/tolouen 1:1. Lucrînd la reflux total, s-a adus coloana la *regim staționar* (corespunzător atingerii valorilor constante ale temperaturilor în vîrf și blaz și debitului de lichid refluxat) și s-au determinat următoarele mărimi necesare pentru simularea numerică ulterioară:

— fluxul net de încălzire a blazului $Q_i = 22$ W

— eficiența medie a talerelor $E = 0{,}424$

— căderea medie de presiune pe un taler $\Delta p_j = 0{,}5$ torr.

Într-o *a doua etapă de experimentare* s-a obținut *răspunsul dinamic* al procesului de laborator care a fost confruntat cu cel simulat, fiind folosit în acest sens un semnal treaptă de concentrație în blaz. Realizarea respectivului semnal s-a efectuat prin introducerea rapidă în blazul coloanei, funcționînd în regim staționar la reflux total, a unei cantități de un mol de toluen încălzit la temperatura necesară menținerii în continuare a regimului de fierbere, corespunzător noii compoziții din blaz. S-au măsurat în continuare valorile temperaturilor din vîrf și blaz pînă la atingerea regimului staționar, menținîndu-se nemodificat regimul de încălzire și cel de reflux total.

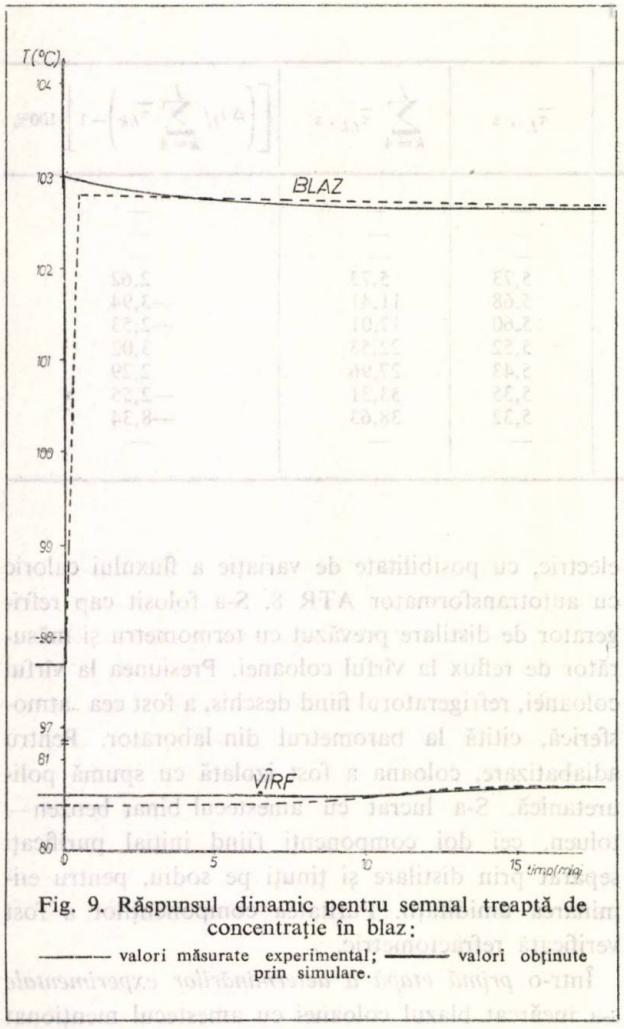


Fig. 9. Răspunsul dinamic pentru semnal treaptă de concentraţie în blaz:
——— valori măsurate experimental; ——— valori obţinute prin simulare.

Semnalul şi răspunsul dinamic corespunzător au fost simulate numeric pe calculator. În cadrul programului de simulare eficienţa talerului a fost considerată constantă şi egală cu valoarea anterior determinată, iar pentru presiune, datorită formei constructive diferită a talerelor faţă de cea din model, s-a impus o variaţie liniară, folosind valoarea căderii medii de presiune pe un taler, stabilită experimental.

În figura 9 sînt reprezentate curbele de variaţie în timp a temperaturilor din vîrf şi blaz determinate experimental şi, respectiv, obţinute prin simulare. Variaţia temperaturii în vîrful coloanei este nesemnificativă (între 0,1 şi 0,2°C) atît în varianta experimentală, cît şi în cea teoretică, faptul datorîndu-se numărului mare de talere reale al coloanei ce realizează practic o separare totală a componentului uşor. Răspunsul dinamic simulat pentru temperatura blazului este foarte apropiat de cel măsurat, diferenţele existente fiind cele inerente dintre un semnal treaptă teoretic şi unul experimental.

Concluzii

Atît răspunsurile adecvate obţinute teoretic în urma introducerii diferitelor semnale în parametrii de operare, cît şi confruntarea determinărilor experimentale cu rezultatele corespondente obţinute prin simulare atestă corectitudinea noului model propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare.

Bibliografie

1. WOINAROSCHY, A. Rev. Chim., 37, nr. 8, 1986, p. 697
2. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. şi SORESCU G., „Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
3. WOINAROSCHY, A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Bucureşti, 1985
4. KAFAROV, V., „Cybernetic Methods in Chemistry and Chemical Engineering", Mir Publishers, Moscova, 1976.

Intrat în redacţie: 14. III. 1986

brevete

PROCEDEU CONTINUU DE EXTRACŢIE A TRIMETILOLPROPANULUI

Brevet R.S.R. nr. 86281

Conform procedeului, extracţia trimetilolpropanului se face dintr-o soluţie avînd compoziţia de 22,40% trimetilolpropan, 15,75% formiat de sodiu, 5,65% produse secundare şi apă, rezultată prin reacţia dintre aldehidă *n*-butirică şi formaldehidă. Într-o primă, etapă, trimetilolpropanul se extrage cu un solvent organic, şi anume 2-etilhexanol, raportul gravimetric dintre solvent şi soluţia apoasă fiind cuprins între 1,5 şi 5:1,1 la temperaturi de 40—60°C. În a doua etapă de extracţie, la aceeaşi temperatură se îndepărtează sărurile de sodiu cu apă, în raport gravimetric faţă de extractul alcoolic de 1:20—25; trimetilolpropanul se reextrage cu apa la un raport gravimetric apă: extract alcoolic de 0,6:1, la temperatura de 30—60°C. Apoi, 2-etilhexanolul se recirculă, la prima treaptă distilindu-se 5—30% din cantitatea recirculată. Soluţia apoasă de trimetilolpropan se concentrează prin evaporare.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se utilizează un solvent care prezintă atît o selectivitate ridicată la impurităţile organice, cît şi o solubilitate în apă foarte scăzută;

— se obţine un produs care poate fi utilizat ca atare la fabricarea unor răşini alchidice sau poate fi purificat în continuare.

Dosar nr. 109291
Data înregistrării: 11.12.82
Data publicării: 28.02.85
Int.Cl³.: C07C31/22

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

PAUL VASILESCU
DUMITRU BĂDICA

Tehnici experimentale de măsurare a grosimii filmelor lichide continue

C.Z.: 532.6.92

În lucrare sînt redate principalele tehnici experimentale de măsurare a grosimii filmului de lichid utilizate în cercetarea proceselor de transfer în filme lichide continue, cu avantajele și restricțiile corespunzătoare. Alegerea metodei de măsurare a grosimii filmului se face în funcție de condițiile concrete de experimentare și de aparatura disponibilă.

This paper is devoted to the methods of measurement of liquid film thickness used in the transport phemonena study. Each method is described with its advantages and disadvantages. The choice of one method depends on the experimental conditions and the available devices.

В настоящей работе представлены главные экспериментальные методы измерения толщины жидкой пленки, применяемые при изучении процессов передачи в непрерывных жидких пленках, с соответствующими преимуществами и запретами. Выбор метода измерения толщины пленки делается в зависимости от конкретных условий экспериментирования и доступной аппаратуры.

Filmele lichide continue se utilizează într-un număr mare de procese industriale ca: evaporare, condensare, absorbție, rectificare, extracție și uscare.

Fenomenele de transfer în filme lichide prezintă interes atît din punctul de vedere al tratării teoretice, cît și al cercetării experimentale. Numeroasele studii elaborate au permis reliefarea complexității fenomenelor, a factorilor ce determină intensitatea lor, dar, în același timp, și diversitatea soluțiilor și modalităților de rezolvare practică, ceea ce limitează domeniul de valabilitate a rezultatelor obținute.

Analiza dimensională a curgerii în film a arătat că, în general, proprietățile curgerii pot să depindă de numerele Reynolds (Re), Weber (We) și Froude (Fr), în care apare, ca dimensiune de lungime caracteristică, grosimea filmului.

Cele mai importante regimuri de curgere în film sînt: laminar fără valuri (neted), laminar cu valuri (ondulat) și turbulent. Indiferent de regimul de curgere, un film de lichid este caracterizat, în principal, de existența, în direcția curgerii, a trei zone: de intrare, de lucru și de ieșire, în care grosimea filmului variază cu lungimea filmului.

Cunoașterea grosimii filmului de lichid în curgere este importantă pentru dimensionarea aparatelor de transfer de masă și de căldură.

Grosimea filmului se poate determina cu ajutorul soluțiilor analitice, obținute din analiza teoretică a ecuațiilor curgerii, în bună concordanță cu datele experimentale doar pentru regimul laminar fără valuri și pentru zona de intrare, indiferent de regimul de curgere, sau cu ajutorul relațiilor de corelare a datelor experimentale.

Determinarea experimentală a grosimii locale, în lungul filmului, este foarte importantă, deoarece rolul valurilor care se propagă la suprafața liberă a filmului este determinant în procesele de transfer în curgere bifazică.

În continuare, se prezintă tehnici experimentale, mai des utilizate, de măsurare a grosimii filmului de lichid.

Principalele tehnici experimentale de măsurare a grosimii filmului sînt bazate pe metode electrice și optice.

Metodele electrice se realizează într-o schemă-bloc generală, de forma prezentată în figura 1.

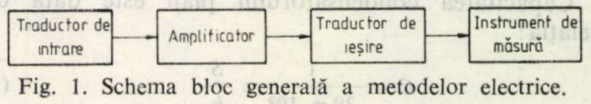


Fig. 1. Schema bloc generală a metodelor electrice.

În prezentarea tehnicilor experimentale, se va insista asupra principiului metodei și a traductorului de intrare, element component ce nu trebuie să perturbe curgerea filmului.

1. *Metoda capacitivă* constă în măsurarea capacității unui condensator format de două armături, între care curge un film de lichid de constantă dielec-

Dr. ing. PAUL VASILESCU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. DUMITRU BĂDICA, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

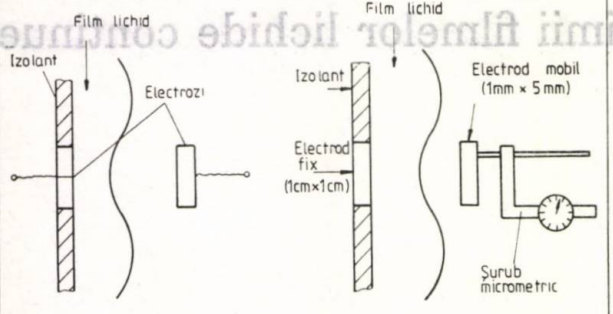


Fig. 2. Sondă capacitivă pentru filme lichide curgînd pe plăci.

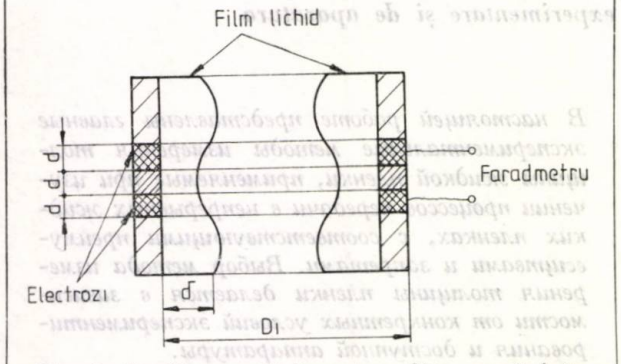


Fig. 3. Sondă capacitivă pentru filme curgînd în interiorul coloanelor cu pereți udați

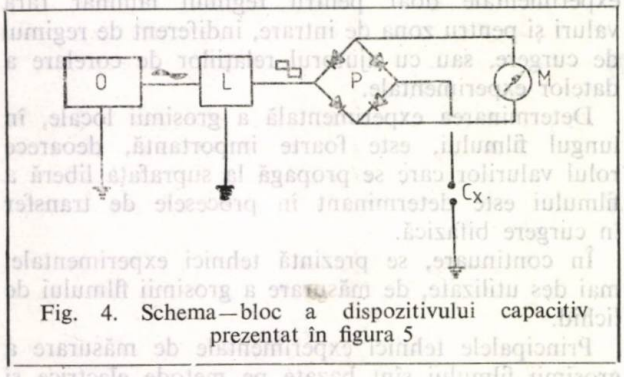


Fig. 4. Schema—bloc a dispozitivului capacitiv prezentat în figura 5

trică cunoscută. Valoarea acestei capacități variază cu grosimea filmului. Pentru a se măsura capacități de ordinul *p*F este necesar ca suprafața armăturii condensatorului să fie de ordinul a cîțiva mm².

Capacitatea condensatorului plan este dată de relația:

$$C = \frac{1}{39\,\pi\ 10^9}\,\varepsilon\,\frac{S}{b} \qquad (1)$$

Această metodă de măsurare a fost aplicată cu bune rezultate pentru determinarea grosimii filmelor curgînd pe plăci verticale [1, 2, 3], în interiorul coloanelor cu pereți udați [5] și pe exteriorul suprafețelor cilindrice verticale [6].

În figurile 2, 3 și 5 sînt prezentate tipuri de sonde capacitive pentru filmele lichide curgînd pe diferite suprafețe.

Schema-bloc a dispozitivului de măsurare capacitivă [6], prezentat în figura 5, este redată în figura 4.

Tensiunea obținută de la un oscilator cu frecvență variabilă (0) este transformată în plusuri dreptunghiulare cu ajutorul limitatorului-formator (*L*) și astfel se aplică punții redresoare (*P*), legată în serie cu condensatorul (C_x), format din plăcuța condensatorului și țeava pe exteriorul căreia curge filmul lichid.

Alegînd o frecvență de lucru adecvată a generatorului, se poate obține o indicație de curent la instrumentul de măsură (*M*), montat în diagonala punții (*P*).

Menținînd constante în timpul determinărilor experimentale valorile frecvenței și tensiunii, rezultă o scară liniară a aparatului pentru măsurarea capacității electrice.

Montajul realizat a permis măsurarea grosimilor locale de pînă la 1 mm ale filmului lichid gravitațional vertical, diagrama de etalonare a traductorului capacitiv fiind redată în figura 6.

Determinările experimentale au fost efectuate în următoarele condiții de lucru: frecvență de 5 MHz și tensiune de 10 V.

Domeniul de măsurare a instrumentului de măsură (*M*) a fost de 0—2,5 mA.

Etalonarea intensității măsurate a curentului, respectiv a capacității electrice, în funcție de grosimea filmului de lichid a fost realizată prin deplasarea sondei capacitive (plăcuța condensatorului), pînă la atingerea suprafeței filmului, cînd circuitul electric se închide și aparatul de măsură automat se bloca, ieșind din domeniul scalei de măsură, distanța parcursă de sondă fiind citită la un șurub micrometric, special montat în instalație, pe durata etalonării.

Avantajul acestei metode constă în variația liniară a parametrului de intrare, grosimea filmului, cu cel de ieșire, intensitatea curentului, deci, implicit, cu capacitatea condensatorului, în conformitate cu relația:

$$C_x = \frac{I_c}{2\,f\,U} = \text{const.}\ I_c \qquad (2)$$

în care:

I_c este intensitatea curentului electric;
f — frecvența;
U — tensiunea electrică.

2. *Metoda conductivă* se aplică lichidelor conductoare de electricitate curgînd pe o suprafață neconductoare. Se măsoară conductanța unei porțiuni din film cuprinsă între doi electrozi plasați în peretele de contact cu lichidul.

Sînt posibile două moduri de alimentare electrică a sondei:

— alimentare la tensiune constantă, utilizîndu-se tensiuni joase (< 0,3 V) pentru a se evita fenomenele electrochimice;

— alimentare la tensiune alternativă; în acest caz, este necesar să se lucreze la frecvențe superioare, pentru ca efectele capacitive să fie neglijabile.

Conductanța variază cu grosimea filmului, după o relație de forma

$$c' = k'\,\gamma\,b \qquad (3)$$

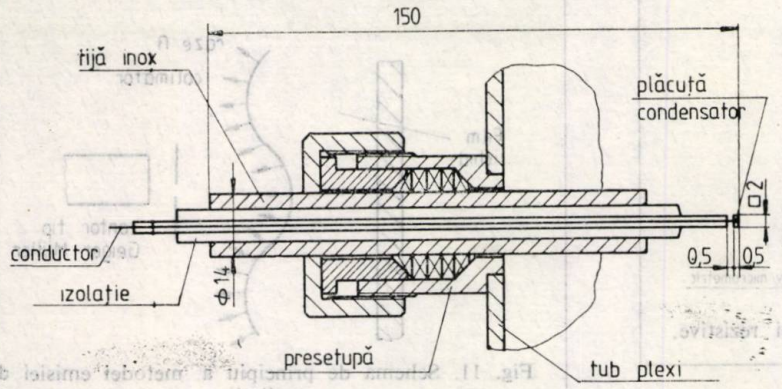


Fig. 5. Sondă capacitivă pentru filme curgînd pe exteriorul suprafețelor cilindrice
O — oscilator cu frecvență variabilă; *L*—limitator-formator; *P* — punte redresoare; *C* — condensator variabil; *M* — aparat de măsură.

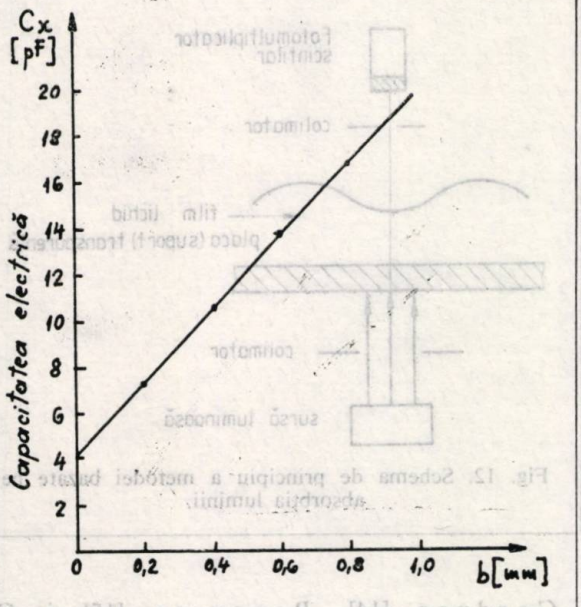


Fig. 6. Diagrama de etalonare a traductorului capacitiv prezentat în figura 5

Pentru parametrul experimental, k', Hewitt [7] propune valoarea 7,4 în cazul folosirii următoarelor unități:

$[c'] = m\Omega$, $[\gamma] = \Omega^{-1}m^{-1}$, și $[b] = m$.

În figurile 7—9, sînt prezentate sonde de forme diferite: discuri, electrozi concentrici, electrozi rectangulari și paraleli [8].

Această metodă este limitată la lichidele conductoare de electricitate, sensibilitatea metodei descrescînd odată cu creșterea grosimii filmului.

3. *Metoda rezistivă.* În figura 10, este prezentată schema de principiu a metodei rezistive. Un electrod este fixat la suprafața peretelui pe care curge filmul și care trebuie să fie izolant electric, iar un al doilea electrod, în formă de ac, este fixat pe un sistem șurub micrometric și se deplasează perpendicular pe perete.

Această sondă este alimentată cu tensiune alternativă de frecvență ridicată (kHz). Cînd contactul rămîne stabilit între filmul lichid și ac, circuitul electric este închis și curentul trece. Sonda este cuplată cu un sistem electronic, care înregistrează durata de închidere a circuitului electric.

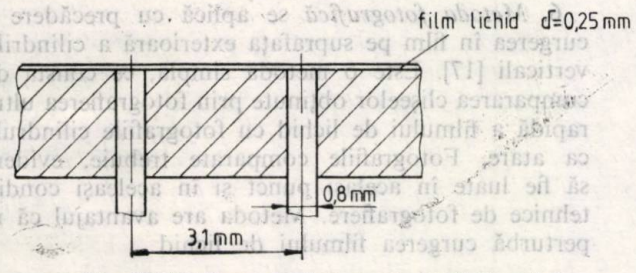


Fig. 7. Sondă conductivă cu electrozi discuri.

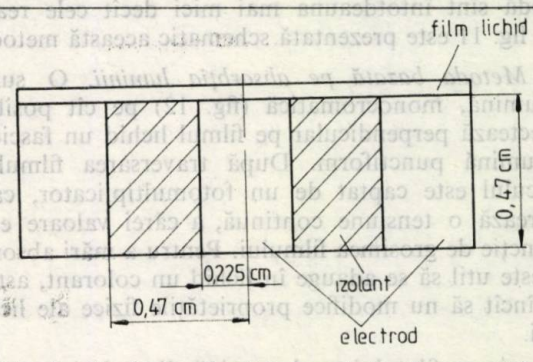


Fig. 8. Sondă conductivă cu electrozi concentrici.

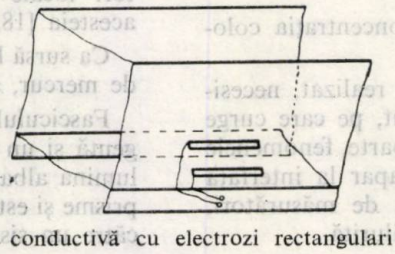


Fig. 9. Sondă conductivă cu electrozi rectangulari și paraleli.

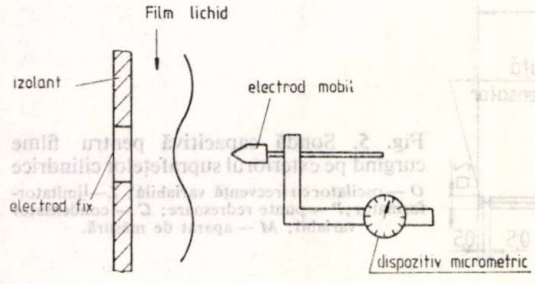


Fig. 10. Schema de principiu a metodei rezistive.

Poziția de zero a micrometrului se obține cînd cei doi electrozi sînt în contact. Odată fixată poziția de zero, se mărește distanța ce separă electrozii, pînă cînd se observă o rupere a circuitului electric, această distanță fiind superioară grosimii filmului în creasta valului. Prin intermediul șurubului micrometric, se poziționează electrodul mobil, astfel încît deschiderea și închiderea circuitului electric să fie alternative. Această metodă a fost utilizată de Hewitt [7], Minh [9] și Chien [10].

Metoda poate fi utilizată doar pentru măsurarea unei valori medii a grosimii filmului și nu pentru variația sa instantanee. S-a observat un fenomen de histerezis, datorită tensiunii superficiale a lichidului, care tinde să prelungească timpii de contact.

4. *Metoda emisiei de radiații* β constă în introducerea în lichidul filmului a unei sări de element radioactiv, de ytrium 91 [11] sau de magneziu 52 [12]. Radiațiile emise sînt detectate de un contor tip Geiger-Müller.

Activitatea acestor săruri în soluție este slabă, ceea ce necesită timpi relativi mari de contorizare, de ordinul minutelor. O altă sursă de erori o constituie absorbția de radiații de către filmul lichid. Valorile medii ale grosimii filmului măsurate prin această metodă sînt întotdeauna mai mici decît cele reale.

În fig. 11 este prezentată schematic această metodă.

5. *Metoda bazată pe absorbția luminii.* O sursă de lumină, monocromatică (fig. 12) pe cît posibil, proiectează perpendicular pe filmul lichid un fascicul de lumină punctiform. După traversarea filmului, fasciculul este captat de un fotomultiplicator, care generează o tensiune continuă, a cărei valoare este în funcție de grosimea filmului. Pentru a mări absorbția, este util să se adauge în lichid un colorant, astfel ales încît să nu modifice proprietățile fizice ale lichidului.

Grosimea filmului se determină din relația:

$$I = I_0 \exp(-k.b) \qquad (4)$$

în care parametrul k depinde de concentrația colorantului din film.

Această metodă [13] este ușor de realizat, necesitînd alegerea unui suport transparent, pe care curge filmul, la lumina folosită. Pe de altă parte, fenomenele de reflexie și refracție parazite, ce apar la interfața gaz-lichid, fac imposibilă efectuarea de măsurători, atunci cînd suprafața filmului este vălurită.

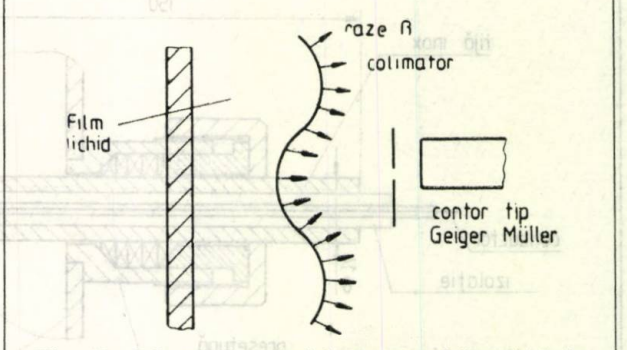


Fig. 11. Schema de principiu a metodei emisiei de radiații.

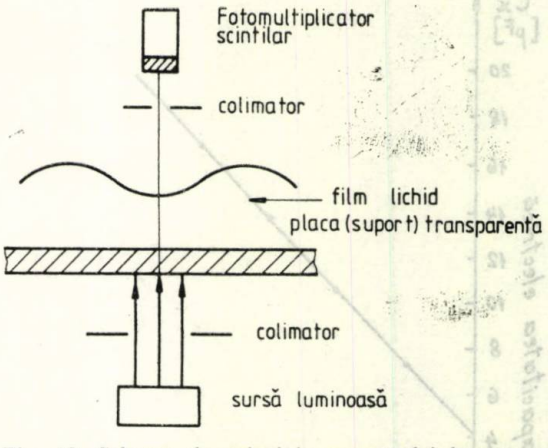


Fig. 12. Schema de principiu a metodei bazate pe absorbția luminii.

Gardner [14], Reocreux [15] și Galaup [16] au utilizat această metodă în cazul absorbției de radiații γ, determinînd grosimea filmului cu relația:

$$I = I_0 \exp(\mu_p b_p - \mu b) \qquad (5)$$

6. *Metoda fotografică* se aplică cu precădere la curgerea în film pe suprafața exterioară a cilindrilor verticali [17]. Este o metodă simplă, ce constă din compararea clișeelor obținute prin fotografierea ultrarapidă a filmului de lichid cu fotografiile cilindrului ca atare. Fotografiile comparate trebuie, evident, să fie luate în același punct și în aceleași condiții tehnice de fotografiere. Metoda are avantajul că nu perturbă curgerea filmului de lichid.

7. *Metodă bazată pe fenomenul de fluorescență*, prezentată în figura 13, permite efectuarea de măsurători locale ale grosimii filmului, fără perturbarea acesteia [18, 19].

Ca sursă luminoasă, se utilizează o lampă cu vapori de mercur, alimentată la tensiune stabilizată.

Fasciculul luminos traversează o lentilă convergentă și un set de filtre, care nu lasă să treacă decît lumina albastră. Lumina rezultantă traversează două prisme și este reflectată de o oglindă semitransparentă către un sistem focalizator.

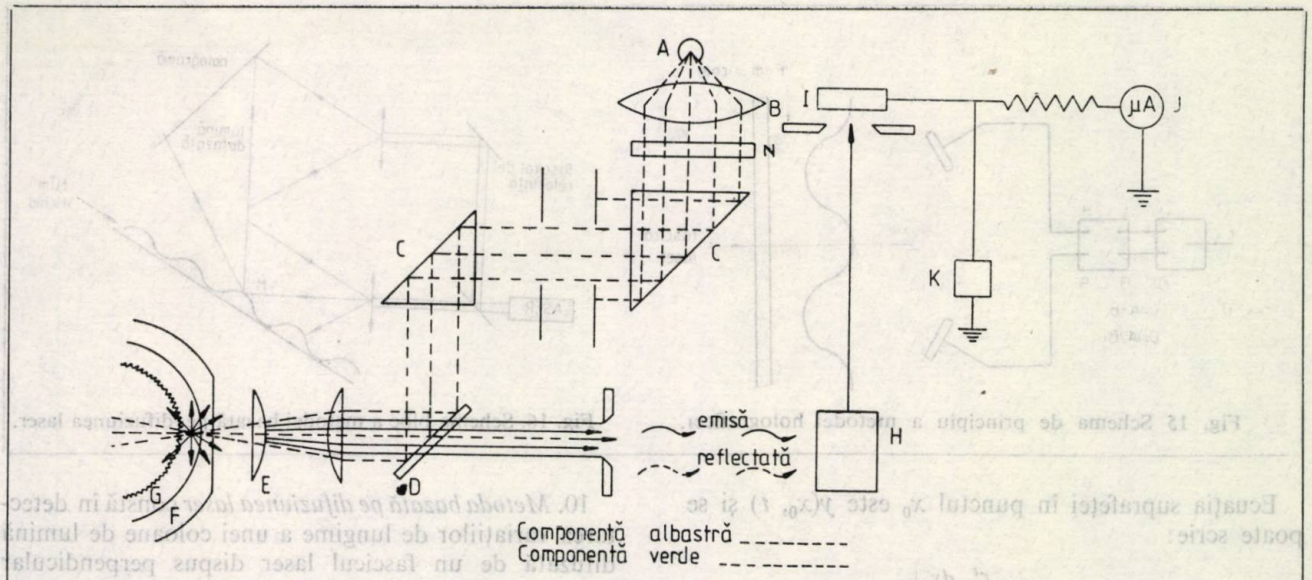


Fig. 13. Schema metodei bazate pe fenomenul de fluorescenţă:
A — lampă cu vapori de mercur; *B* — lentilă convergentă; *C* —prisme; *D* — oglindă semitransparentă; *E* — lentilă; *F* — peretele ţevii; *G* — film lichid; *H* — spectrometru; *I* — fotomultiplicator; *J* — amplificator; *K* — osciloscop-înregistrator; *N* — filtre

Cînd fasciculul incident pătrunde în lichid, în care s-a adăugat fluoresceină (0,1 mg/l), se produce o emisie fluorescentă verde. Un fotomultiplicator permite măsurarea intensităţii razelor fluorescente.

Prin etalonare, se stabileşte relaţia dintre grosimea filmului şi intensitatea emisiei fluorescente.

Din măsurătorile efectuate, s-a constatat că eventualele raze verzi ce trec prin setul de filtre împreună cu lumina albastră sînt practic neglijabile, în raport cu fenomenul de fluorescenţă.

Realizarea practică a acestei metode este relativ dificilă, aparatura necesară fiind suficient de complexă.

8. *Metoda bazată pe difracţia luminii* se bazează pe refracţia unei raze luminoase la interfaţa gaz-lichid [20].

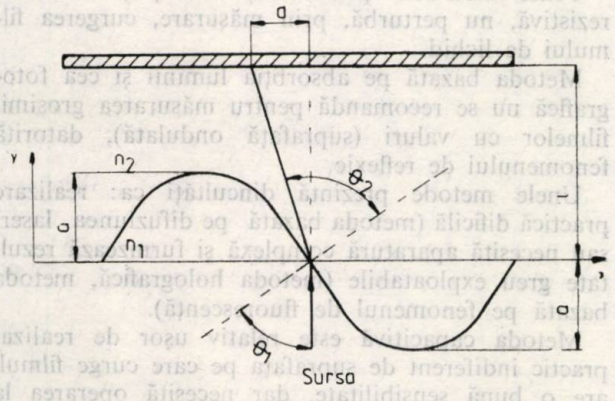


Fig. 14 Metoda bazată pe difracţia luminii.

Avînd în vedere notaţiile prezentate în figura 14, se poate scrie că:

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=x_0} = \operatorname{tg}\theta_1 \tag{6}$$

în care θ_1 este unghiul de incidenţă a razei luminoase.

Notînd cu θ_2 unghiul de refracţie a razei luminoase şi cu n_1 şi n_2 indicii de refracţie a două medii adiacente, rezultă:

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \tag{7}$$

şi notînd deviaţia fasciculului cu α:

$$\alpha = \theta_2 - \theta_1 \tag{8}$$

se obţine:

$$\operatorname{ctg}\theta_1 = \frac{n_1}{n_2}\frac{1}{\sin\alpha} - \operatorname{ctg}\alpha \tag{9}$$

Ţinînd seama de (6), ecuaţia (9) devine:

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=x_0} = \frac{1}{\dfrac{n_1}{n_2\sin\alpha} - \operatorname{ctg}\alpha} \tag{10}$$

în care unghiul α este măsurat cu ajutorul unei fotodiode liniare.

Deoarece amplitudinea valurilor este neglijabilă în raport cu l, se poate scrie:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{d}{l} \tag{11}$$

în care d este distanţa dintre punctul de impact al razei refractate cu fotodioda şi punctul de impact cu fotodioda, obţinut pentru o refracţie nulă, iar l este distanţa dintre fotodiodă şi poziţia medie a interferenţei.

Rezultă că:

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=x_0} = \frac{n_2 d}{n_1\sqrt{d^2 + l^2} - n_2 l} \tag{12}$$

în care d este funcţie de timp.

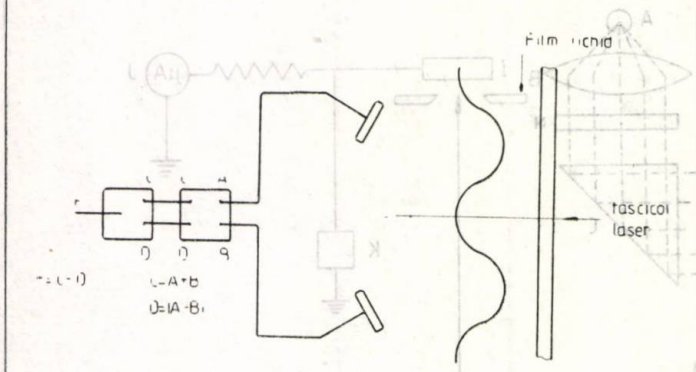


Fig. 15 Schema de principiu a metodei holografice.

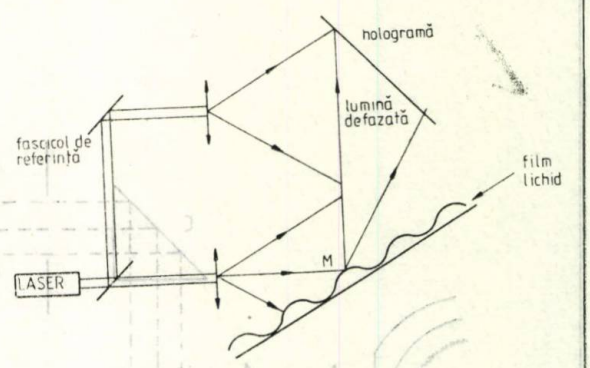


Fig. 16. Schema bloc a metodei bazată pe difuziunea laser.

Ecuația suprafeței în punctul x_0 este $y(x_0, t)$ și se poate scrie:

$$y(x_0, t) - y(x_0, 0) = \int_0^t \frac{dx}{dy}\bigg|_{x = x_0} dt \qquad (13)$$

Dacă ecuația suprafeței filmului lichid se poate scrie sub forma:

$$y(x, t) = y(kx - \omega t) \qquad (14)$$

se obține:

$$y(x_0, t) - y(x_0, 0) = \int_0^t -\frac{\omega}{k}\frac{dy}{dw}\bigg|_{x = x_0} dt \qquad (15)$$

ceea ce arată că pentru a calcula grosimea filmului este necesară cunoașterea vitezei de fază a valului $\frac{\omega}{k}$.

Această metodă nu perturbă curgerea și nu are o realizare practică foarte complexă. Se utilizează pentru măsurarea filmelor lichide subțiri, cu valuri de amplitudine mică (sub 0,3 mm).

9. *Metoda holografică* prezentată în figura 15, constă în următoarele: o rază laser, adică o rază de lumină coerentă, este divizată în două fascicule prin traversarea unei oglinzi semitransparente. Unul din fascicule luminează obiectul dorit, lumina difuzată de obiectul tridimensional interferînd atunci cu celălalt fascicul.

În franjele de interferență obținute, se regăsesc nu numai variațiile de amplitudine dar și defazajele, adică variațiile drumului optic ce parcurg obiectul. Franjele de interferență sînt înregistrate pe film sau plăci fotografice.

„Citirea" hologramei conduce la obținerea unei imagini tridimensionale.

Această metodă a fost utilizată pentru determinarea grosimii filmului de lichid ($b < 1$ mm) de P a n k n i n [21] și V i e n o t [22].

Holografia ultrarapidă permite studiul fenomenelor tranzitorii. Metoda holografică furnizează informații asupra tuturor punctelor fotografiate, mult mai bogate decît fotografierea clasică, deoarece conservă caracterul tridimensional al obiectului.

Realizarea unei holograme necesită reglaje optice destul de delicate, o stabilitate deosebită a suportului pe care curge filmul, ceea ce face să fie dificil de aplicat.

10. *Metoda bazată pe difuziunea laser* constă în detectarea variațiilor de lungime a unei coloane de lumină difuzată de un fascicul laser dispus perpendicular pe suportul transparent de curgere a filmului de lichid. Această difuziune este produsă de particule în suspensie din lichid, intensitatea luminii difuzate fiind proporțională cu grosimea filmului.

Schema bloc a metodei este prezentată în figura 16. Sistemul de detecție a luminii este compus din două fotodiode identice, pentru a se evita luarea în considerare a fasciculului laser refractat de interfață.

Această metodă a fost folosită de S a l a z a r și M a r s c h a l l [23] utilizînd un fascicul laser (He—Ne) de diametru 1,5 mm și particule sferice de latex de diametru mediu 0,087 μm.

Această metodă ridică unele dificultăți privind direcția de observare a luminii difuzate, precum și alegerea naturii, formei și dimensiunilor particulelor utilizate în filmul de lichid.

Concluzii

Au fost prezentate principalele tehnici experimentale de măsurare a grosimii filmelor lichide utilizate în ingineria chimică, cu restricțiile corespunzătoare.

Toate metodele prezentate, mai puțin metoda rezistivă, nu perturbă, prin măsurare, curgerea filmului de lichid.

Metoda bazată pe absorbția luminii și cea fotografică nu se recomandă pentru măsurarea grosimii filmelor cu valuri (suprafață ondulată), datorită fenomenului de reflexie.

Unele metode prezintă dificultăți ca: realizare practică dificilă (metoda bazată pe difuziunea laser) sau necesită aparatură complexă și furnizează rezultate greu exploatabile (metoda holografică, metoda bazată pe fenomenul de fluorescență).

Metoda capacitivă este relativ ușor de realizat practic indiferent de suprafața pe care curge filmul, are o bună sensibilitate, dar necesită operarea la temperatură constantă.

Metoda absorbției razelor emise de sursele radioactive (x, β, γ) este utilizabilă pentru un domeniu larg al grosimii filmului, necesitînd un generator de radiație și măsuri de protecție corespunzătoare.

Alegerea uneia din metodele prezentate se face în funcție de condițiile experimentale concrete și de aparatură disponibilă.

Notaţii

b — grosimea filmului lichid, m
b_p — grosimea peretelui suport, m
C — capacitatea electrică, F
C' — conductanţa electrică, Ω
I — intensitatea luminoasă după absorbţie, foton · $cm^{-2}s^{-1}$
I_0 — intensitatea luminoasă înainte de absorbţie, foton. $cm^{-2} \cdot s^{-1}$
k — parametru ce depinde de concentraţia colorantului
k' — constantă experimentală
n — indice de refracţie
S — suprafaţa electrodului (sondei), m^2
t — timp, s
γ — conductivitatea lichidului, $\Omega^{-1}m^{-1}$
ε — constanta dielectrică
μ — coeficientul de absorbţie lineară a lichidului, cm^{-1}
μ_p — coeficientul de absorbţie lineară a peretelui, cm^{-1}
θ_1 — unghiul de incidenţă a luminii
θ_2 — unghiul de refracţie a luminii.

Bibliografie

1. DUKLER, A. E. şi BERGELIN, O. P., Chem. Engng. Progress, **48**, 1952, p. 557.
2. CHU, K. J. şi DUKLER, A. E., A.I.Ch.E.J., **20**, 1974, p. 695.
3. TAILBY, S. R. şi PORTALSKI, S., Trans. Inst. Chem. Engng., **38**, 1960, p. 324.
4. ROGORAYA, A., OLEVSKII, V. M. şi RUNOVA N. G., Tekhnika Eksperimenta, nr. 1, 1968, p. 189.
5. OZGU, M. R., CHEN, J. C. şi EBERHARDT N., Rev. Scientific. Instrum, **44**, nr. 12, A 14—16, 1973.
6. VASILESCU, P., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Bucureşti, 1985
7. HEWITT, G. F., KING, R. D. şi LOVEGRAVE, P. C., AERE-R-3281, 1982.
8. Van ROSSUM, J. J., Chem. Engng. Sci, **11**, 1959, p. 35
9. TRUONG QUANH MINH şi HUYGHE, J., Rapport TT nr. 54, STT, CEN Grenoble, 1965.
10. CHIEN SZE-FOO şi IBELE, W., J. of Heat Transfer, 1964 p. 86.
11. JACKSON, M. L., A.I.Ch.E.J., **1**, nr. 2, 1955, p. 231.
12. DENKLER, D. A. şi ADDAMS J. M., CEP Symp. Series, Heat Transfer, Louisville, **52**, nr. 18, 1956. p. 95,
13. CHARVONIA, D. A., ASME, paper nr. 61-WA-43, 1962.
14. GARDNER, R. P., BEAN, R. H. şi FERLE J. K., Nuclear Applications of Technology, **8**, 1970, p. 88.
15. REOCREUX M., Metrologie des écoulements diphasiques CEA-R-445 1973.
16. GALAUP, J. P., Thése de docteur-ingénieur, Inst. Nat. Polytechnique de Grenoble, 1975.
17. BELKIN, H. H., MAC LEND, A. A., MONRAD C. C. şi ROTHFUS R. R., A.I.Ch.E.J., 5, nr. 2, 1959, p. 245.
18. HEWITT, G. F., LOVEGRAVE, P. C. şi NICHOLLD R., AERE-R-4478, 1964.
19. HEWITT, G. F. şi NICHOLLS B., AERE-R-4506, 1969.
20. STURN, G. V. şi SORRELL F. Y., J. Appl. Physics, **12**, nr. 8, 1973 p. 1928
21. PANKIN, N., CZ-Chemie-Technic, **3**, 1974, p. 219.
22. VIENOT J. C., SMIGIELSKI P. şi ROYER C, „Holographie optique," Ed. Dunod, Paris, 1971.
23. SALAZAR, R. şi MARSCHALL, E., Rev. Sci. Instruments, **41**, nr. 11 1975, p. 1539

Intrat în redacţie: 20. II. 1986.

recenzii

J. ROUXEL: Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures. A Chemical and Physical Synthetic Approach. **Chimia cristalelor şi proprietăţile materialelor cu structuri cvasi-mono-dimensionale. O abordare sintetică fizico-chimică.** D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda 1986, 378 pag.

Noile materiale create de chimişti în ultimii zece ani au demonstrat adevărul unui număr de teorii din fizică privind sistemele monodimensionale (1-D). Cartea prezentată face o trecere în revistă a acestor fenomene şi a unor materiale complet diferite de ceea ce se cunoaşte. Ea este constituită din opt referate de specialitate, scrise de specialişti competenţi din domeniu, şi care au abordat pentru prima dată acest domeniu. În ultimii 15 ani, fizica şi chimia corpului solid au înregistrat succese deosebite în domeniul corpurilor cu dimensionalitate redusă. Mult timp, s-a lucrat cu structuri bidimensionale şi chimia structurilor (compuşilor) de intercalare, ca, treptat, să se ajungă la sinteza unor compuşi conductori monodimensionali, avînd proprietăţi deosebite. Cîteva capitole din carte se ocupă de o abordare generală a studiilor privind corpurile monodimensionale (1—D): tipuri structurale, tranziţii de fază, structuri de bandă şi proprietăţi. Urmează apoi unele capitole mult mai importante în care sînt tratate atît aspectele chimice, cît şi structurale: J. Rouxel: „O abordare a compuşilor monodimensionali". În referat se prezintă consideraţii structurale, structuri 1D pentru chimia structurilor intercalate, conductori din materiale 1D, natura şi originea instabilităţilor, de la sarea lui Krogmann la $NbSe_3$ şi delocalizarea undelor densităţii de sarcină.

M. H. Whangbo: „Analiza interacţiunilor orbitale pentru structura electronică a solidelor cu dimensionalitate redusă". Sînt prezentate structura cristalină şi orbitalii benzilor, distorsiunea Peierls, solide cu dimensionalitate redusă. Sînt incluse, de asemenea, reţelele directe şi reciproce, formarea orbitalilor de bandă, distorsiunea Peierls de ordinul întîi şi doi, structuri derivate din octaedrul şi prismele trigonale ML_6, precum şi antiprismele tetragonale ML_8.

R. Moret şi J. P. Pouget: „Studii structurale ale tranziţiilor de fază în conductori monodimensionali". Se prezintă aspectele generale ale tranziţiilor de fază în corpul solid, clasificarea termodinamică, simetria şi parametrul de ordine, elemente ale teoriei fenomenologice Landau, fluctuaţii şi corelări, instabilitatea Peierls în metale monodimensionale, efecte precursoare, anomalia Kohn şi cuplări între lanţuri. Referatul se încheie cu studii structurale reprezentative ale conductorilor monodimensionali, tranziţiile Peierls şi tranziţiile de ordonare anionică în $TMTS(T)F_2X$ (tetrametiltetraselenofulvalenă).

C. Schlenker şi J. Dumas: „Instabilitatea undelor densităţii de sarcină şi transportul neliniar în bronzurile albastre cvasimono-dimensionale $K_{0.30}MoO_3$ şi $Rb_{0.30}MoO_3$". Prin bronzuri albastre se înţeleg oxizii de molibden ternari, avînd formula menţionată. Sînt prezentate aspecte structurale, transportul ohmic, proprietăţile optice, dinamica reţelei şi căldura specifică, proprietăţile magnetice, efectul radiaţiilor asupra transportului neliniar şi studii de raze X sub influenţa cîmpului electric.

J. D. Corbett şi R. R. McCarley: „Noi halogenuri şi oxizi ai metalelor de tranziţie cu legătura metal-metal extinsă". După trecerea în revistă a studiilor cunoscute, sînt prezentate lanţurile metalice infinite, lanţurile zig-zag şi cele formate din octaedre, distorsiuni şi atomi interstiţiali în lanţuri, corelări ale structurilor şi alţi factori electronici.

A. Meerschaut şi J. Rouxel: „Calcogenuri pseudo-mono-dimensionale ale metalelor tranziţionale de tip MX_3 şi MX_4". Sînt prezentate tricalcogenurile elementelor din grupele IV A, V A şi VI A, tipul structural $ZrSe_3$, $TaSe_3$, $NbSe_3$, calcogenurile amorfe MX_3, tricalcogenuri cu structuri intercalate, un nou tip structural: $FeNb_3Se_{10}$, tetracalcogenuri şi compuşi derivaţi de tip structural VS_4, $NbTe_4$, $(NbSe_4)_3I$, Nb_2Se_9 şi pentacalcogenuri ale elementelor dingrupa IV A.

T. Sambongi: „Pentacalcogenuri ale metalelor tranziţionale". Se prezintă prepararea, structura cristalină, rezistivitatea electrică, efectul Hall, forţa termoelectrică, mecanismul anomaliilor de transport, suprafaţa Fermi, efectul Schubnikov de Haas, susceptibilitatea magnetică, difuziunea Raman, anomalii ale elasticităţii, căldura specifică, efectul presiunii şi sisteme mixte.

R. Chevrel şi M. Sergent: „De la clusteri Mo_6 ai calcogenurilor tridimensionale, la clusteri monodimensionali". Ultimul referat al cărţii se referă la clusterii molibdenului de forma Mo_{6n}, Mo_9X_{11}, $Mo_{12}X_{14}$, Mo_6X_8, $Mo_{6n}X_{6n+2}$ şi lanţurile infinite pseudo-mono-dimensionale. Cartea se încheie cu un indice de formule, deosebit de util pentru cititor, unul de nume şi altul de subiecte: formarea structurilor 1D, structuri intercalate şi interstiţiale, non-ohmicitate, tranziţii de fază, proprietăţi şi structuri. Fiecare referat este însoţit de o bibliografie deosebit de bogată, iar lucrările lui John Bardeen (de două ori laureat al Premiului Nobel pentru fizică) sînt des citate. Domeniul conductorilor monodimensionali constituie şi va constitui în continuare un domeniu de mare actualitate. Tot timpul se vor naşte întrebări noi cum sînt, de exemplu, natura tranziţiilor de fază, originea cîmpului limită al delocalizării undelor densităţii de sarcină şi altele.

D. I. MARCHIDAN

VIORICA COSMA
ELENA HOPÎRTEAN

Elaborarea electrodului de Cu^{2+} — selectiv

II. Selectivitatea și răspunsul electrodului la agenți complexanți

C.Z.: 543.244.6:543.257.1

În lucrare se determină coeficienții de selectivitate a EMIS—Cu față de unii cationi metalici și halogenuri și se urmărește răspunsul electrodului la unii agenți puternic complexanți ai Cu^{2+}. S-au determinat coeficienții de selectivitate prin metoda de lucru în soluții mixte de ion primar și interferent, cu valorificarea grafică sau prin calcul a rezultatelor. Electrodul posedă o înaltă selectivitate față de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} și Pb^{2+} (valori ale $pK_{Cu,N}$ cuprinse între 2,65 și 4,30), dar Ag^{+}, Hg_2^{2+} și Hg^{2+} sînt interferenți puternici. Electrodul are selectivitate bună în prezența clorurii ($pK_{Cu,Cl} = 2$), dar bromura și iodura interferează puternic ($pK_{Cu,Br} = -1$; $pK_{Cu,I} = -3$). Față de agenții complexanți NTA, EDTA și citrat, electrodul prezintă un răspuns liniar dar subnernstian și dependent de pH.

In this paper the selectivity coefficients of EMIS—Cu are determined as compared to some metal cations and halides and the electrode response to some highly complexing agents of Cu^{2+} is studied. The selectivity coefficients were determined in mixed solutions of a primary ion and an interferent one with the help of diagrams or by the computation of the results. The electrode has a higher selectivity as compared to Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Pb^{2+} (values of $pK_{Cu,N}$ between 2.65 and 4.30) but Ag^{+}, Hg_2^{2+} and Hg^{2+} are strong interferents. The electrode has a good selectivity in the presence of a chloride ($pK_{Cu,Cl} = 2$) but the bromide and the iodide have a strong interference ($pK_{Cu,Br} = -1$; $pK_{Cu,I} = -3$). As compared to the NTA, EDTA and citrate complexing agents, the electrode has a linear response but under the Nernstian value and it depends on the pH.

В работе определяются коэффициенты селективности EMIS-Cu по отношению к некоторым металлическим катионам и галогенидам и изучается ответ электрода на некоторые сильно комплексующие Cu^{2+} агенты. Коэффициенты селективности определяются методом в смешанных растворах первичного и интерферирующего иона, с исползованием результатов графическим или расчетным путем. Электрод обладает высокой селективностью по отношению к Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Pb^{2+} (значение $pK_{Cu,N}$ лежит между 2,65 и 4,30), но Ag^{+}, Hg_2^{2+} и Hg^{2+} сильно интерферируют. Электрод обладает хорошей селективностью в присутствии хлорида ($pK_{Cu,Cl} = 2$), но бромид и иодид сильно интерферируют ($pK_{Cu\,Br} = -pK_{Cu,I} = -3$). По сравнению с комплексующими агентами NTA, EDTA и цитрат, электрод дает линейный но поднернстовкий и зависящий от pH ответ.

Coeficientul de selectivitate a unui electrod reprezintă raportul între concentrația de ion primar ce poate fi determinată cu acesta, în prezența unei cantități cunoscute de ion interferent, și concentrația ionului interferent respectiv. Cu alte cuvinte, coeficientul de selectivitate reflectă raportul dintre concentrația ionului primar și respectiv interferent, la care răspunsul electrodului față de ionul primar rămîne neafectat.

Dr. Chim. VIORICA COSMA și dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN, Institutul Chimie—Cluj Napoca.

Determinarea coeficientului de selectivitate se poate face din măsurători de potențial efectuate, de preferat, în soluții care conțin ionul primar alături de cel interferent (metoda soluțiilor mixte) [1]. Seturile de soluții utilizate conțin fie concentrație constantă și relativ joasă de ion primar și concentrație variabilă de ion interferent, fie concentrație constantă de ion interferent și variabilă de ion primar.

În literatura de specialitate sînt prezentate valorile coeficienților de selectivitate [2, 3] ai electrodului Cu^{2+} — selectiv pentru o serie de ioni metalici interferenți, valori care sînt cuprinse, în general, între

10^{-4} şi 10^{-3}. De asemenea, este semnalat faptul că Hg(II), Ag(I) şi Hg(I) deteriorează complet electrodul [4] şi că Fe(III) determină anomalii în comportarea acestuia. Agenţii oxidanţi şi reducători puternici [5] interferă în răspunsul electrodului, iar efectul ionilor clorură, bromură şi iodură [6–10] este important de cunoscut în aplicaţiile practice ale electrodului.

În ceea ce priveşte comportarea electrodului la agenţi complexanţi, în literatură [11–13] este semnalat răspunsul la acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), acidul nitrilotriacetic (NTA), citrat, tartrat sau alţi agenţi organici complexanţi.

În lucrare se prezintă studiul detaliat privind selectivitatea şi răspunsul la agenţi complexanţi al electrodului EMIS–Cu elaborat pe bază de CuS–Ag_2S, care a fost prezentat şi caracterizat într-o lucrare anterioară [14].

Partea experimentală

Reactivi utilizaţi. S-au utilizat următorii reactivi de puritate p.a.: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, KNO_3, $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$, KCl, KI, KBr, CH_3COOH, EDTA, NTA, $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Soluţii utilizate. S-au preparat următoarele soluţii: azotat de cupru 10^{-5} şi 10^{-3} M cu forţă ionică $J = 0{,}32$; soluţii de azotat de nichel, de cobalt, de zinc, de plumb, de cadmiu de concentraţii 10^{-1} şi 1 M; acetat de mangan 10^{-1} M; sulfat feros $7 \cdot 10^{-2}$ şi $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ M; soluţie de clorură de potasiu $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-1}$, 10^{-1} şi 2 M; iodură de potasiu 10^{-4} M; bromură de potasiu 10^{-2} M; EDTA, NTA şi citrat 10^{-1} M; azotat de potasiu 0,32 M (ajustor de forţă ionică); soluţie-tampon de pH = 4,7 (0,2 M în acid acetic şi 0,2 M în acetat de sodiu); soluţie-tampon de pH = 9 (borax 10^{-2} M). Aceste soluţii (stoc sau auxiliare) au servit la prepararea seturilor de soluţii pe care s-a făcut studiul.

Aparatura utilizată. Determinările s-au făcut cu pH-metru MV-85 de precizie 1 mV. S-a utilizat electrodul EMIS–Cu de construcţie proprie [15] şi electrodul de referinţă de calomel saturat cu dublă joncţiune (a doua punte de sare KNO_3 1M). Măsurătorile s-au efectuat în soluţii agitate (agitator magnetic) la 20 ± 1°C.

Rezultate şi discuţii

S-au determinat coeficienţii de selectivitate ai EMIS–Cu în prezenţa cationilor metalici ($N = Ni^{2+}$, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} şi Fe^{2+}) şi a halogenurilor ($X = Cl^-$, Br^-, I^-), pe seturi de soluţii cu concentraţie constantă de ion primar (Cu^{2+}) şi variabilă de ion interferent, şi, respectiv, în soluţii cu concentraţie constantă de ion interferent şi variabilă de ion primar.

De asemenea, s-a urmărit răspunsul electrodului la agenţii complexanţi NTA, EDTA şi citrat, la diferite pH-uri.

1. *Selectivitatea EMIS–Cu în prezenţa cationilor metalici*

S-a lucrat pe seturi de soluţii cu $J = 0{,}32$ şi pH = =4,7, menţinînd concentraţia de ion primar constantă şi relativ joasă (10^{-5} M) şi variind concentraţia de ion interferent: Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} şi Fe^{2+}. Rezultatele obţinute prin această tehnică de lucru sînt prezentate în figura 1.

Rezultatele obţinute pe seturi de soluţii cu $J = 0{,}32$ şi pH = 4,7, cu concentraţie constantă de ion interferent şi variabilă de cupru, sînt prezentate în tabelul 1. Curbele de calibrare obţinute prin această tehnică sînt de forma celor din figura 2.

Din reprezentările grafice s-au determinat valorile concentraţiei interferentului, $pc_i = pN$ (fig. 1), şi, respectiv, ale ionului primar, pCu (tabelul 1), corespunzătoare punctului de intersecţie a celor două porţiuni liniare ale răspunsului electrodului. Fiind cunoscută concentraţia constantă a ionului primar (pCu = 5), în primul caz, şi, respectiv, a ionului interferent N (valorile din tabelul 1), în cel de-al doilea caz, se poate calcula coeficientul de selectivitate al electrodului:

$$pK_{Cu,N} = -\log K_{Cu,N} = -\log \frac{[Cu^{2+}]}{[N]} = pCu - pN$$

Valorile găsite pe baza datelor din figura 1 şi tabelul 1 sînt prezentate în tabelul 2, unde se dau şi valorile

Tabelul 1

RĂSPUNSUL EMIS-Cu ÎN SOLUŢII CU CONCENTRAŢIE CONSTANTĂ DE ION INTERFERENT ŞI VARIABILĂ DE Cu^{2+}

Nr. crt.	pCu	E, mV					
		pZn = 1,05	pCo = 1,61	pNi = 1,31	pPb = 1,60	pCd = 1,30	pFe = 2,87
1	6,69	149	128	126	—	127	—
2	6,39	148	129	129	—	130	150
3	6,00	153	128,5	129,5	—	130	149
4	5,69	153	129	129	170	129,5	147
5	5,39	154,5	134	136	174	136	149,5
6	5,23	157	140,5	141	—	—	—
7	5,00	162,5	146	147	176	147	154,5
8	4,69	169	154	—	175	—	159
9	4,39	180	163	164,5	176	165	164
10	4,00	188	176	176	183	176	174
11	3,69	—	184,5	—	187	—	182
12	3,39	—	195,5	—	195	—	191

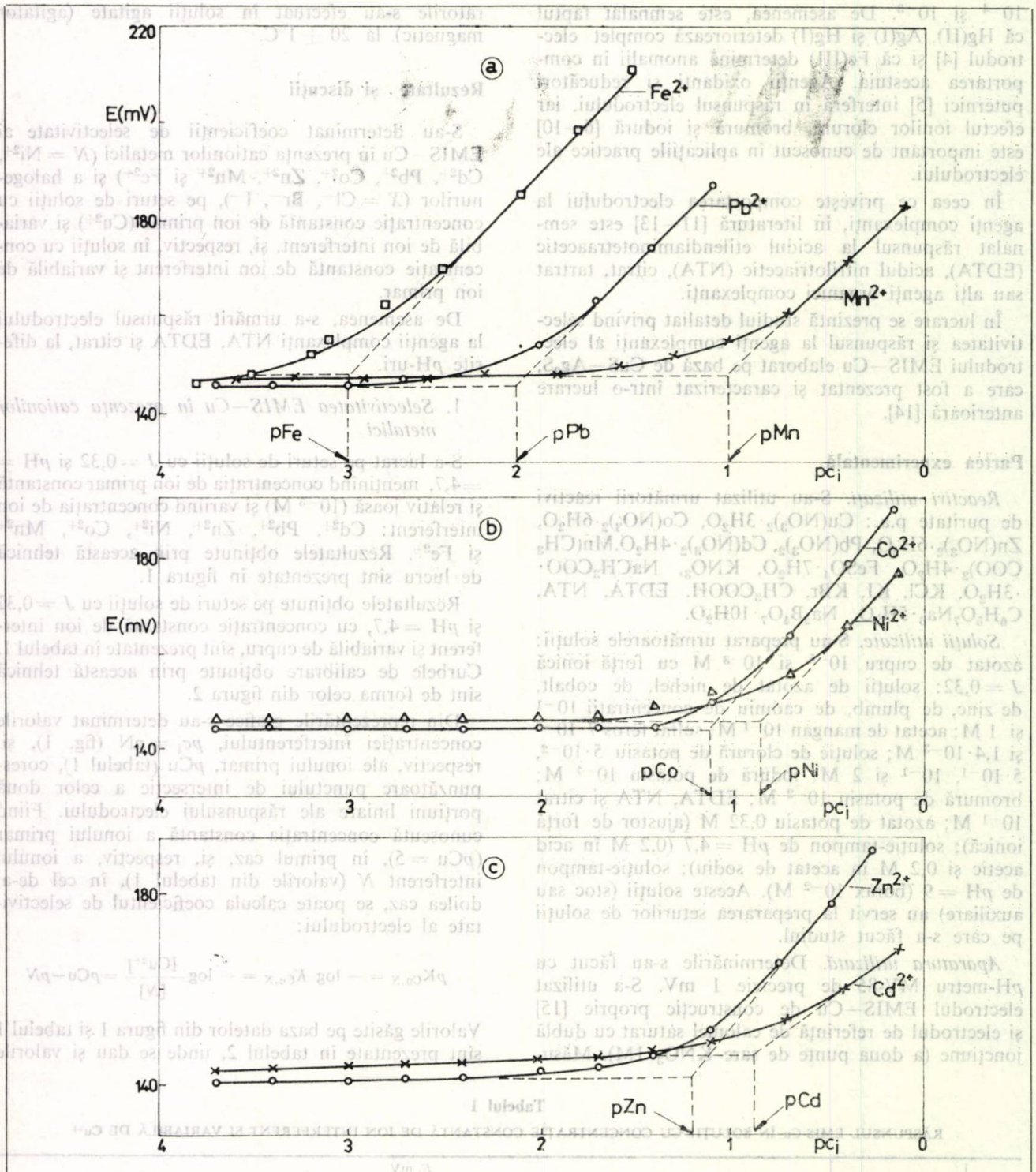


Fig. 1. Răspunsul electrodului în soluții cu concentrație constantă de Cu^{2+} (10^{-5}M) și variabilă de ion interferent

$pK_{Cu,N}$ calculate pe baza cunoscutei relații:

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[N]} \cdot \left[10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right] \quad (1)$$

în care, ΔE reprezintă diferența dintre valoarea de potențial E_1 obținută în absența interferentului și E_2, în prezența interferentului, iar S este panta funcției de electrod, mV/pCu = 30.

Se observă o bună concordanță a valorilor $pK_{Cu,N}$ obținute atît prin valorificarea grafică a rezultatelor cît și prin calcul. Valorile $pK_{Cu,N}$ obținute relevă (cu excepția Fe^{2+}) o selectivitate mai înaltă a electrodului elaborat de către autori, comparativ cu a altor electrozi prezentați în literatură [4].

În cazul Pb^{2+}, s-a determinat și pe cale statistică [16] coeficientul de selectivitate. Valorile de potențial utilizate în calcul s-au obținut prin determinări în

Tabelul 2

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE, $pK_{Cu,N}$, AI EMIS-Cu

Ion interferent, N	pCu	pN	$pK_{Cu,N}$*	pCu	pN	$pK_{Cu,N}$**	E_s(mV)	E(mV)	$pK_{Cu,N}$***	$pK_{Cu,N}$ literatură
Zn^{2+}	5,00	1,20	3,80	5,12	1,05	4,07	141	146	3,83	3,60
Co^{2+}	5,00	1,10	3,90	5,55	1,61	3,94	144	163	3,78	—
Ni^{2+}	5,00	0,85	4,15	5,50	1,41	4,09	146	152	4,13	3,70
Cd^{2+}	5,00	0,90	4,10	5,60	1,30	4,30	144	154,5	4,21	3,50
Pb^{2+}	5,00	2,12	2,88	4,25	1,60	2,65	146	164	2,83	2,70
Mn^{2+}	5,00	1,05	3,95	4,95	1,05	3,90	146	162	3,97	3,80
Fe^{2+}	5,00	3,00	2,00	4,98	2,87	2,11	146	152	1,99	3,30

* valori găsite prin prelucrarea grafică (concentrație constantă de ion primar și variabilă de interferent);
** valori găsite prin prelucrarea grafică (concentrație variabilă de ion primar și constantă de interferent);
*** valori calculate

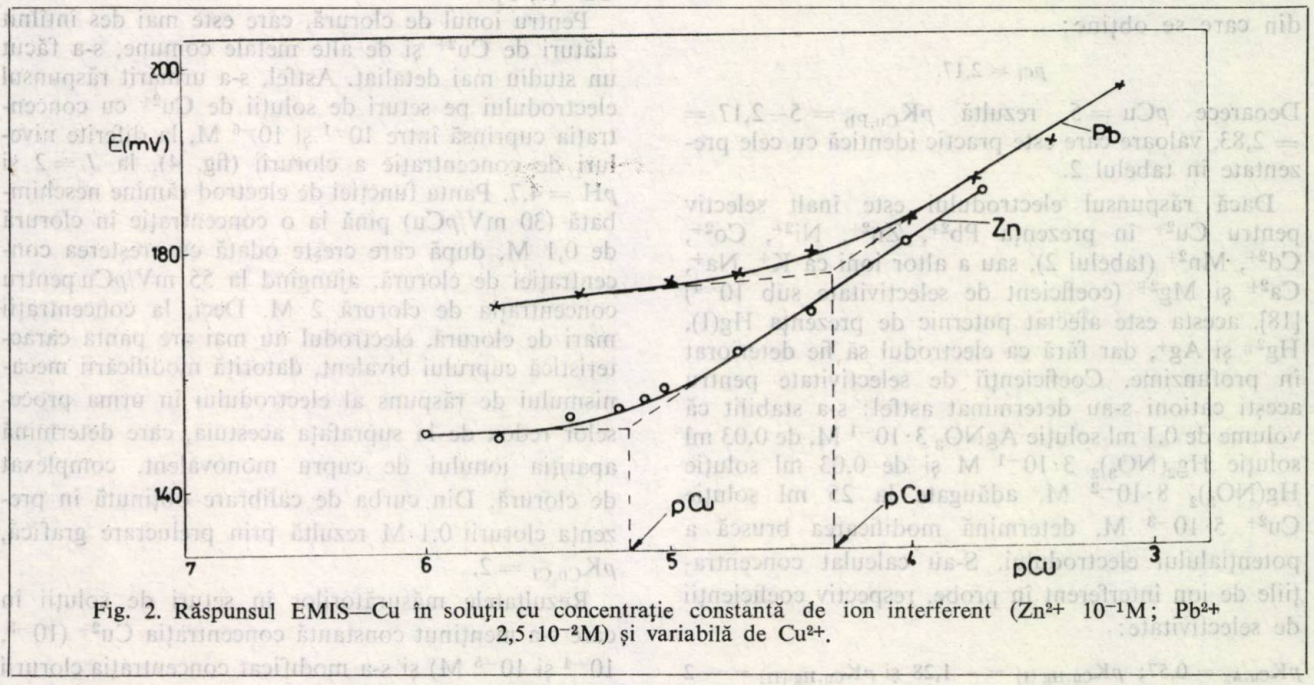


Fig. 2. Răspunsul EMIS—Cu în soluții cu concentrație constantă de ion interferent (Zn^{2+} 10^{-1}M; Pb^{2+} $2{,}5 \cdot 10^{-2}$M) și variabilă de Cu^{2+}.

Tabelul 3

CURBA DE CALIBRARE A ELECTRODULUI ÎN SOLUȚII CU CONCENTRAȚIE DE $Cu^{2+}10^{-5}$ M ȘI CONCENTRAȚIE VARIABILĂ DE Pb^{2+}, FOLOSITĂ LA DETERMINAREA STATISTICĂ A $pK_{Cu,Pb}$

Nr. crt.	pPb	E*, mV	Rezultate calculate
1	3,69	141,2	
2	3,39	141,0	Domeniul fondului
3	3,22	141,5	E_{fond} = 141,7 mV
4	3,09	141,5	
5	3,00	141,3	
6	2,75	142,9	
7	2,69	142,9	.....
8	2,59	145,1	Domeniul neliniar
9	2,39	147,7	$E_i = 140{,}26 + 7790 \cdot e^{2{,}944\ pc_i}$
10	2,22	151,2	
11	2,00	161,2	.....
12	1,69	171,6	Domeniul liniar
13	1,39	188,1	$E_i = 264{,}9 - 53{,}32 \cdot pc_i$
14	1,09	209,7	
15	—	139,2	E_p = 139,2 mV la Cu^{2+} = $= 10^{-5}$ M

* Valori medii a 11 determinări

setul de soluții conținînd Cu^{2+} 10^{-5} M și concentrații variabile de Pb^{2+}. S-au efectuat 11 repetiții ale curbei de calibrare în aceste soluții. Valorile medii de potențial obținute, precum și ecuația curbei de calibrare pe domeniul liniar și, respectiv, neliniar sînt prezentate în tabelul 3.

Parametrii curbei de calibrare pe domeniul liniar s-au determinat prin metoda celor mai mici pătrate, iar pentru domeniul neliniar s-a aplicat metoda prezentată într-o lucrare anterioară [17], luîndu-se ca bază de calcul perechile de valori $E_1 = 161{,}22$ la $pc_1 = 2{,}0$ și $E_2 = 142{,}90$ la $pc_2 = 2{,}69$. Pentru determinarea potențialului de interferență [16] se folosește ecuația:

$$E_i = E_p + z_k s_{E_p} + z_d s_{E_i} \qquad (2)$$

în care: E_p reprezintă potențialul în prezența ionului primar; z_k și z_d au valoarea 1,64 și reprezintă abaterile normate derivate din valorile tabelate ale funcției Laplace pentru $P = 95\%$ și $n = 11$; $s_{E_p} = 1{,}2$ mV

reprezintă abaterea-standard pentru potențialul ionului primar; $s_{E_i} = 5{,}8$ mV reprezintă abaterea-standard pentru potențialul de răspuns în prezența interferentului și se calculează din valorile corespunzătoare răspunsului liniar al electrodului.

Deoarece

$$E_p = 139{,}2 \text{ mV}$$

(tabelul 3), rezultă:

$$E_i = 139{,}2 + 1{,}64 \cdot 1{,}2 + 1{,}64 \cdot 5{,}8 = 153{,}7 \text{ mV}.$$

Înlocuind valoarea de potențial în ecuația pe domeniul neliniar, se calculează concentrația de interferență; expresia potențialului de interferență este:

$$153{,}7 = 140{,}26 + 7790 \cdot e^{2{,}9449 \cdot pc_i},$$

din care se obține:

$$pc_i = 2{,}17.$$

Deoarece $p\text{Cu} = 5$, rezultă $pK_{Cu,Pb} = 5 - 2{,}17 = 2{,}83$, valoare care este practic identică cu cele prezentate în tabelul 2.

Dacă răspunsul electrodului este înalt selectiv pentru Cu^{2+} în prezența Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} (tabelul 2), sau a altor ioni ca K^+, Na^+, Ca^{2+} și Mg^{2+} (coeficient de selectivitate sub 10^{-4}) [18], acesta este afectat puternic de prezența Hg(I), Hg^{2+} și Ag^+, dar fără ca electrodul să fie deteriorat în profunzime. Coeficienții de selectivitate pentru acești cationi s-au determinat astfel: s-a stabilit că volume de 0,1 ml soluție $AgNO_3$ $3 \cdot 10^{-1}$ M, de 0,03 ml soluție $Hg_2(NO_3)_2$ $3 \cdot 10^{-1}$ M și de 0,03 ml soluție $Hg(NO_3)_2$ $8 \cdot 10^{-2}$ M, adăugate la 25 ml soluție Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ M, determină modificarea bruscă a potențialului electrodului. S-au calculat concentrațiile de ion interferent în probe, respectiv coeficienții de selectivitate:

$pK_{Cu,Ag} = 0{,}57$; $pK_{Cu,Hg\,(I)} = -1{,}28$ și $pK_{Cu,Hg\,(II)} = -2$

2. *Selectivitatea EMIS—Cu în prezența halogenurilor*

S-a lucrat pe seturi de soluții cu concentrație constantă de Cu^{2+} (10^{-3} M) și concentrație variabilă de halogenură ($X = Cl^-$, Br^-, I^-), cu forță ionică constantă, $J = 2$ și la $p\text{H} = 4{,}7$. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 3, din care rezultă $pK_{Cu,Cl} = 2$, $pK_{Cu,Br} = -1$ și $pK_{Cu,I} = -3$, date comparabile cu cele din literatură [18].

Se presupune că interferența halogenurilor se datorește concentrației de Ag^+ mai mare a sistemului Ag_2S—CuS—Cu^{2+} față de concentrația Ag^+ în echilibrele AgCl/Cl^-, AgBr/Br^- și AgI/I^- [18], sau sistemelor redox ce apar la suprafața electrodului (reducerea Cu^{2+} concomitent cu oxidarea amestecurilor de sulfuri la suprafața electrodului și cu complexarea Cu^+ [7, 9].

Pentru ionul de clorură, care este mai des întîlnit alături de Cu^{2+} și de alte metale comune, s-a făcut un studiu mai detaliat. Astfel, s-a urmărit răspunsul electrodului pe seturi de soluții de Cu^{2+} cu concentrația cuprinsă între 10^{-1} și 10^{-6} M, la diferite niveluri de concentrație a clorurii (fig. 4), la $J = 2$ și $p\text{H} = 4{,}7$. Panta funcției de electrod rămîne neschimbată (30 mV/pCu) pînă la o concentrație în clorură de 0,1 M, după care crește odată cu creșterea concentrației de clorură, ajungînd la 55 mV/pCu pentru concentrația de clorură 2 M. Deci, la concentrații mari de clorură, electrodul nu mai are panta caracteristică cuprului bivalent, datorită modificării mecanismului de răspuns al electrodului în urma proceselor redox de la suprafața acestuia, care determină apariția ionului de cupru monovalent, complexat de clorură. Din curba de calibrare obținută în prezența clorurii 0,1 M rezultă prin prelucrare grafică, $pK_{Cu,Cl} = 2$.

Rezultatele măsurătorilor în seturi de soluții în care s-a menținut constantă concentrația Cu^{2+} (10^{-3}, 10^{-4} și 10^{-5} M) și s-a modificat concentrația clorurii

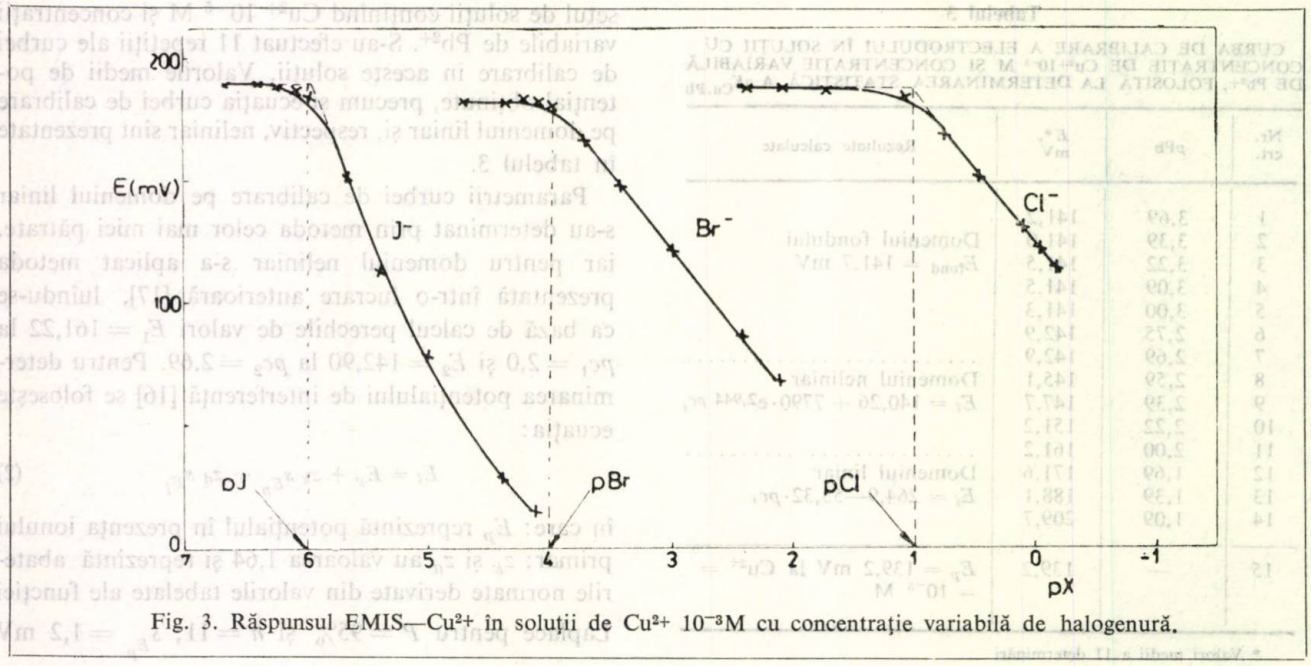


Fig. 3. Răspunsul EMIS—Cu^{2+} în soluții de Cu^{2+} 10^{-3}M cu concentrație variabilă de halogenură.

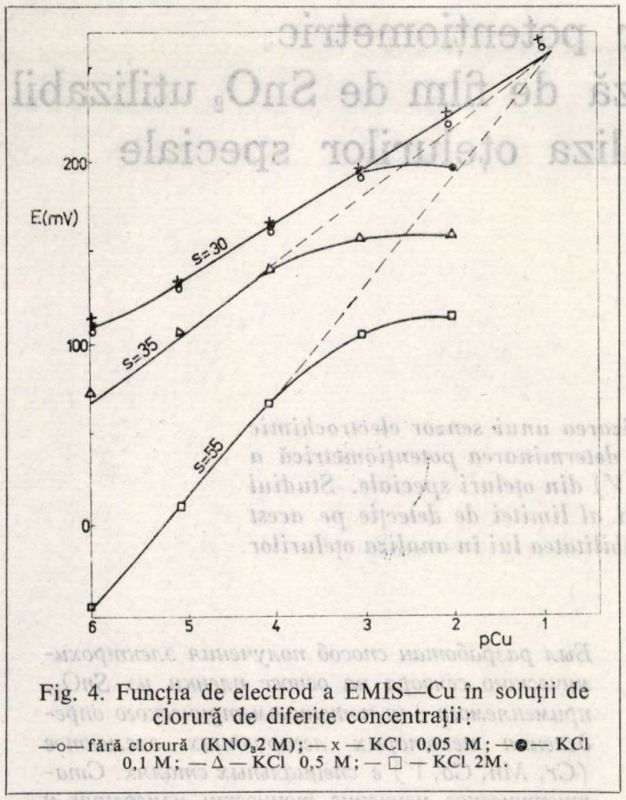


Fig. 4. Funcția de electrod a EMIS—Cu în soluții de clorură de diferite concentrații:
—o— fără clorură (KNO_3 2 M); — x — KCl 0,05 M; —●— KCl 0,1 M; — Δ — KCl 0,5 M; — □ — KCl 2M.

între 10^{-3}—2 M ($J = 2$, pH = 4,7), au scos în evidență faptul că valoarea coeficientului de selectivitate $pK_{Cu,Cl}$ depinde de nivelul de concentrație a ionului de Cu^{2+} la care acesta se determină. Astfel, pentru Cu^{2+} 10^{-3} M, $pK_{Cu,Cl} = 2$; pentru Cu^{2+} 10^{-4} M, $pK_{Cu,Cl} = 2{,}8$, iar pentru Cu^{2+} 10^{-5} M $pK_{Cu,Cl} = 3{,}6$. Rezultă, deci, un interval al coeficientului de selectivitate, $pK_{Cu,Cl} = 2 \ldots 3{,}6$, cum de altfel se semnalează în literatura de specialitate în legătură și cu alți electrozi [19].

3. *Răspunsul EMIS—Cu la agenți complexanți*

În literatură se menționează faptul că răspunsul electrodului Cu^{2+}-selectiv în soluții de agenți complexanți libere de Cu^{2+} este de tip nernstian [13]. În lucrare s-a urmărit răspunsul electrodului la agenții complexanți: citrat, EDTA și NTA. Electrodul prezintă față de citrat un răspuns liniar subnernstian (raportul mV/p citrat = 16) în intervalul de concentrație 10^{-2}—10^{-6} M, la pH = 4,7 și $J = 0{,}32$, în absența Cu^{2+}. În prezența Cu^{2+} 10^{-5} M, răspunsul rămîne liniar în intervalul de concentrație 10^{-4}—10^{-2} M citrat, iar în prezența Cu^{2+} 10^{-3} M răspunsul electrodului la ionul citrat se anulează.

Funcțiile de electrod în EDTA și NTA, și citrat, la pH cuprins între 4,7 și 9, sînt prezentate în figura 5. Electrodul are un răspuns liniar, aproape nernstian, în soluții de NTA (pH = 4,7), EDTA (pH = 7) și citrat (pH = 4,7), libere de ioni Cu^{2+}. În soluții de EDTA și NTA la pH = 9, răspunsul nu mai este liniar (influența OH^-) [12]. În prezența agenților complexanți potențialul se stabilizează mai greu. Timpul de răspuns este de aproximativ 5 min la concentrația 10^{-3} M agent complexant și crește la

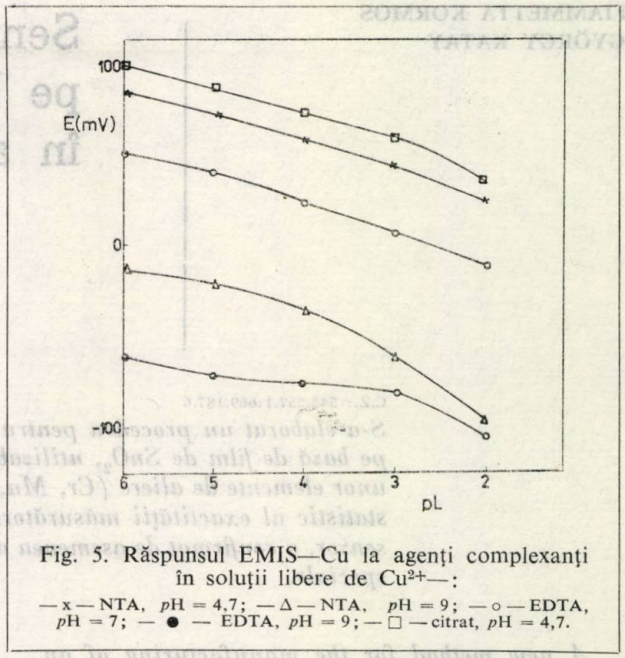


Fig. 5. Răspunsul EMIS—Cu la agenți complexanți în soluții libere de Cu^{2+}—:
— x — NTA, pH = 4,7; — Δ — NTA, pH = 9; — o — EDTA, pH = 7; — ● — EDTA, pH = 9; — □ — citrat, pH = 4,7.

15—20 min la concentrația 10^{-6} M. Expunerea prelungită a electrodului la soluții de agent complexant cu concentrația peste 10^{-4} M duce la deteriorarea suprafeței electrodului și, în consecință, a funcției de electrod. Comportarea electrodului EMIS—Cu în soluții de agenți complexanți ai Cu^{2+} prezintă importanță practică la utilizarea electrodului ca detector în determinări titrimetrice complexometrice ale Cu^{2+} sau ale agenților complexanți cu soluții de Cu^{2+}.

Concluzii

Prin studiul întreprins s-au determinat coeficienții de selectivitate ai EMIS—Cu, față de cationii metalici comuni, față de halogenuri și s-a urmărit comportarea acestuia în soluții de agenți complexanți puternici ai Cu^{2+}.

Electrodul EMIS—Cu are o selectivitate înaltă față de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} și Pb^{2+} (tabelul 2); s-a obținut o bună concordanță a valorilor coeficienților de selectivitate determinați prin metoda soluțiilor mixte, cu valorificarea grafică sau prin calcul a rezultatelor.

Faptul că prin metoda statistică de determinare a coeficientului de selectivitate s-a găsit în cazul Pb^{2+} aceeași valoare ca și prin metodele grafice sau prin calcul susține realitatea valorilor coeficienților de selectivitate ai EMIS—Cu redați în tabelul 2. Ionii Ag^+, Hg_2^{2+} și Hg^{2+} sînt interferenți puternici ai electrodului.

Coeficienții de selectivitate pentru halogenuri sînt comparabili cu cei prezentați în literatură.

Răspunsul la agenți complexanți, în absența Cu^{2+}, este liniar, dar subnernstian, într-un larg interval de concentrație, dar numai în mediu slab acid (pH = = 4,7) în cazul NTA și citrat, sau neutru (pH = 7) în cazul EDTA. În limitele impuse de coeficienții de selectivitate, electrodul EMIS—Cu își poate găsi largi aplicații analitice.

Urmare la pag. 911

FIAMMETTA KORMOS
GYÖRGY KATAY

Senzor potențiometric pe bază de film de SnO_2 utilizabil în analiza oțelurilor speciale

C.Z.: 543.257.1:669.187.6

S-a elaborat un procedeu pentru realizarea unui senzor electrochimic pe bază de film de SnO_2, utilizabil în determinarea potențiometrică a unor elemente de aliere (Cr, Mn, Co, V) din oțeluri speciale. Studiul statistic al exactității măsurătorilor și al limitei de detecție pe acest senzor, a confirmat de asemenea aplicabilitatea lui în analiza oțelurilor speciale.

A new method for the manufacturing of an electrochemical sensor based on a SnO_2 film was created, used in the potentiometric determining of some allowing elements (Cr, Mn, Co, V) in special steels. The statistical study of the measurements done on this sensor confirmed its efficiency in the analysis of special steels.

Был разработан способ получения электрохимического сензора на основе пленки из SnO_2, применяемого для потенциометрического определения некоторых легирующих элементов (Cr, Mn, Co, V) в специальных сталях. Статистическое изучение точности измерений и предела детекции на этом сензоре также подтвердило его применимость для анализа специальных сталей.

În scopul reducerii importului de metale prețioase, în prezent, s-a recurs la introducerea unor noi materiale electrodice. Astfel, s-a studiat utilizarea grafitului [1, 2], a cărbunelui sticlos [3], a filmului de SnO_2 [4, 5, 8, 12], etc.

Filmul de SnO_2 dopat cu Sb, depus pe sticlă, având proprietăți avantajoase [4, 11, 13] este utilizat din anul 1962 [6] ca material electrodic. Datorită proprietăților electrochimice și chimice similare cu cele ale platinei, respectiv ale aurului, s-a investigat înlocuirea acestora cu filmul de SnO_2 [4, 8, 11, 13].

Avîndu-se în vedere rezultatele bune obținute în titrimetria redox [8] și faptul că în analiza oțelurilor speciale mai multe elemente de aliere se determină prin titrare potențiometrică, s-a trecut la elaborarea și testarea unui senzor pe bază de film de SnO_2, utilizabil în acest scop.

Partea experimentală

Confecționarea acestui senzor constă în următoarele etape: depunerea filmului de SnO_2 pe bagheta de sticlă, realizarea contactului electric și fixarea electrodului astfel obținut în corpul electrodic.

Filmul de SnO_2 s-a obținut prin metoda evaporării reactive, bazată pe hidroliza pirolitică a $SnCl_4$. Procedeul constă în transportarea vaporilor substanței de pornire (soluție apoasă de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 3M, $SbCl_3$ $7 \cdot 10^{-2}$ M, HCl 1,5 M) pe suprafața suportului fierbinte (400°C) cu un gaz transportor inert (argon).

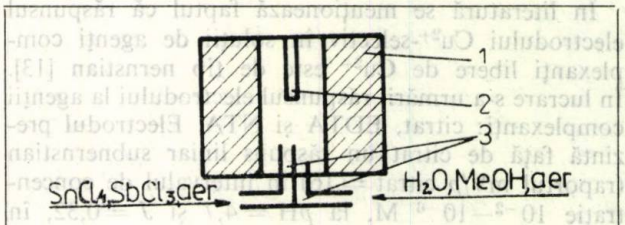


Fig. 1. Schema instalației pentru depunerea filmului de SnO_2 prin evaporarea reactivă:
1 — cuptor; *2* — suportul filmului; *3* — conducte.

Vaporii soluției de etanol 10% în apă, necesare hidrolizei, se aduc separat cu ajutorul aceluiași gaz purtător. Introducerea separată a soluției alcoolice are drept scop împiedicarea hidrolizei compusului de staniu înainte de a ajunge la suport. Aparatura utilizată (fig. 1) este simplă și ieftină. Suportul cilindric de sticlă alcalină s-a curățat adecvat, s-a introdus în cuptor și s-a ținut la 400°C, timp de 20 min. Apoi, s-au introdus în cuptor vaporii amestecului de pornire

Dr. chim. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca. Chim. GYÖRGY KATAY, Întreprinderea de Oțeluri Speciale și Fontă — Cristuru Secuiesc.

și ai soluției alcoolice. Procesul de evaporare s-a întrerupt după 2 min. Filmul astfel obținut s-a polizat cu pulbere de Cr_2O_3, în scopul uniformizării suprafeței.

Deficiența metodei constă în faptul că, suportul nefiind plan, grosimea filmului de SnO_2 depus nu a fost uniformă.

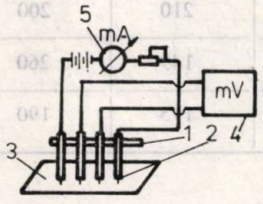


Fig. 2. Instalație pentru determinarea rezistenței filmului de SnO_2 prin metoda celor patru puncte:
1 — bloc de teflon; *2* — fire de oțel inox; *3* — filmul de SnO_2; *4* — voltmetru electronic; *5* — miliampermetru.

Grosimea filmului de SnO_2 s-a determinat prin metoda interferometrică și s-a găsit a fi în medie de 6500 Å. Culoarea filmului de această grosime este slab albastră cu reflexe verzui. Această culoare a constituit indiciul de bază pentru obținerea unor filme cu grosime identică.

Uniformitatea grosimii filmului depus s-a verificat prin măsurători de rezistență (R) de-a lungul baghetei cu ajutorul instalației din figura 2. Rezistența s-a

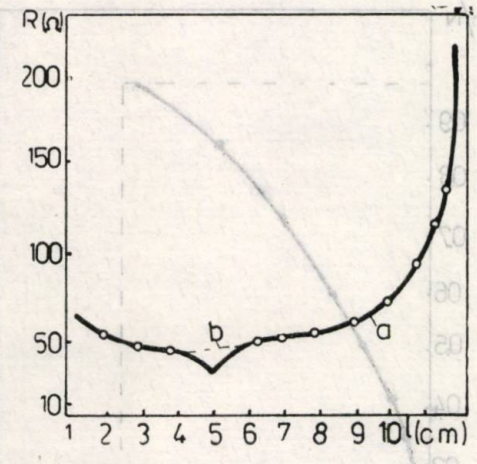


Fig. 3. Variația rezistenței filmului de-a lungul probei:
a — netratat termic; *b* — tratat termic.

determinat prin metoda celor patru puncte [7], măsurîndu-se căderea de potențial pe circuitul interior, pînă ce pe circuitul exterior se trece un curent constant de cîțiva mA.

Datele măsurătorilor (fig. 3, *a*) arată că rezistența a fost mai mare la extremitățile probei. Prin aplicarea unui tratament termic (încălzirea filmului la 360°C timp de 30 min) s-au reușit o uniformizare și o stabilizare a rezistenței electrice (fig. 3, *b*), necesară asigurării unor proprietăți electrochimice cît mai favorabile și mai reproductibile ale senzorului pe bază de film de SnO_2.

Contactul electric s-a realizat cu ajutorul unui strat de argint. Pasta de argint s-a depus pe una dintre extremitățile baghetei de sticlă acoperită cu film de SnO_2, încălzită la 400°C. Bagheta astfel pregătită a fost fixată prin presare în corpul electrodic din material plastic. Schema senzorului potențiometric obținut este redată în figura 4.

Aplicabilitatea senzorului în analiza oțelurilor speciale s-a investigat prin utilizarea lui ca electrod indicator, în dozarea unor elemente de aliere prin titrări potențiometrice redox.

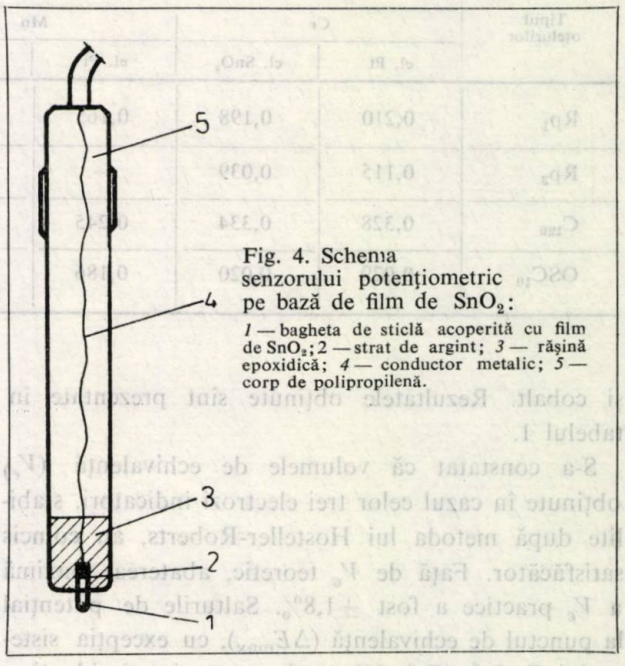


Fig. 4. Schema senzorului potențiometric pe bază de film de SnO_2:
1 — bagheta de sticlă acoperită cu film de SnO_2; *2* — strat de argint; *3* — rășină epoxidică; *4* — conductor metalic; *5* — corp de polipropilenă.

Conținutul de mangan al oțelurilor s-a determinat pe baza STAS 1462-80, prin titrare cu arsenit de sodiu. Dozarea cobaltului s-a efectuat cu soluție de fericianură de potasiu [14]. Cromul și vanadiul, conform STAS 2016-62, s-au titrat sub formă de $Cr_2O_7^{2-}$, respectiv VO^{+2}, cu soluție de sare Mohr.

Determinările s-au efectuat, pentru comparare, în paralel și cu electrozi indicatori de platină, respectiv de aur. Electrodul de referință întrebuințat a fost cel de calomel saturat. Soluțiile de titrant s-au preparat în domeniul de concentrație 10^{-1}—10^{-3} N.

Rezultate și discuții

Elementele de aliere, determinate prin potențiometrie, din oțelurile speciale de tipurile Rp_1, Rp_3, Rp_5, C_{120}, OSC_8, OSC_{10}, sînt: mangan, crom, vanadiu

Tabelul 1

TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ A UNOR ELEMENTE DE ALIERE DIN OȚELURI SPECIALE

Sistem redox la nivel de conc. 10^{-2}N	V_e, ml				E_{max}, mA		
	teoretic	electrod			electrod		
		SnO_2	Pt	Au	SnO_2	Pt	Au
MnO_4^-/As^{3+}	5,60	5,70	5,70	5,70	385	390	380
$Co^{2+}/Fe(CN)_6^{3+}$	1,15	1,07	1,05	1,10	210	200	196
$Cr_2O_7^{2-}/Fe^{2+}$	4,70	4,80	4,90	4,70	149	260	272
VO_2/Fe^{2+}	0,54	0,60	0,58	0,55	175	190	170

Tabelul 2

ABATERILE STANDARD ÎN CAZUL ELECTROZILOR DE PLATINĂ ȘI DE SnO_2 ÎN TITRĂRILE POTENȚIOMETRICE REDOX

Tipul oțelurilor	Element de aliere							
	Cr		Mn		V		Co	
	el. Pt	el. SnO_2	el. Pt	el. SnO_2	el. Pt	el. SnO_2	el. Pt	el. SnO_2
Rp_1	0,210	0,198	0,165	0,172	0,084	0,092	0,320	0,290
Rp_3	0,115	0,039	—	—	0,043	0,037	—	—
C_{120}	0,328	0,334	0,245	0,215	—	—	—	—
OSC_{10}	0,029	0,020	0,186	0,201	—	—	—	—

și cobalt. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

S-a constatat că volumele de echivalență (V_e) obținute în cazul celor trei electrozi indicatori, stabilite după metoda lui Hosteller-Roberts, au coincis satisfăcător. Față de V_e teoretic, abaterea maximă a V_e practice a fost $\pm 1{,}8\%$. Salturile de potențial la punctul de echivalență (ΔE_{max}), cu excepția sistemului $Cr_2O_7^{2-}/Fe^{2+}$ [8], au fost aproximativ identice. Cu creșterea ireversibilității sistemului redox, timpul de răspuns al senzorului a crescut la 2—2,5 min [8]. Deci, în toate aceste cazuri, semnalul analitic dat de electrodul de SnO_2 poate fi considerat similar cu cel dat de electrozii de platină, respectiv aur.

Exactitatea măsurătorilor potențiometrice și limita de detecție a unor elemente de aliere pe electrodul de SnO_2 s-au stabilit pe baza teoriei statisticii [9].

Exactitatea titrărilor potențiometrice s-a determinat prin calculul abaterii-standard (s) (tabelul 2) ale V_e obținute în cazul titrării probelor de oțeluri speciale de diferite tipuri.

S-a constatat că abaterile-standard pe ambele tipuri de electrozi au fost mici și de același ordin de mărime. Deci, în privința exactității măsurătorilor nu a existat nici o deosebire dacă s-a utilizat electrod de platină sau electrod de SnO_2.

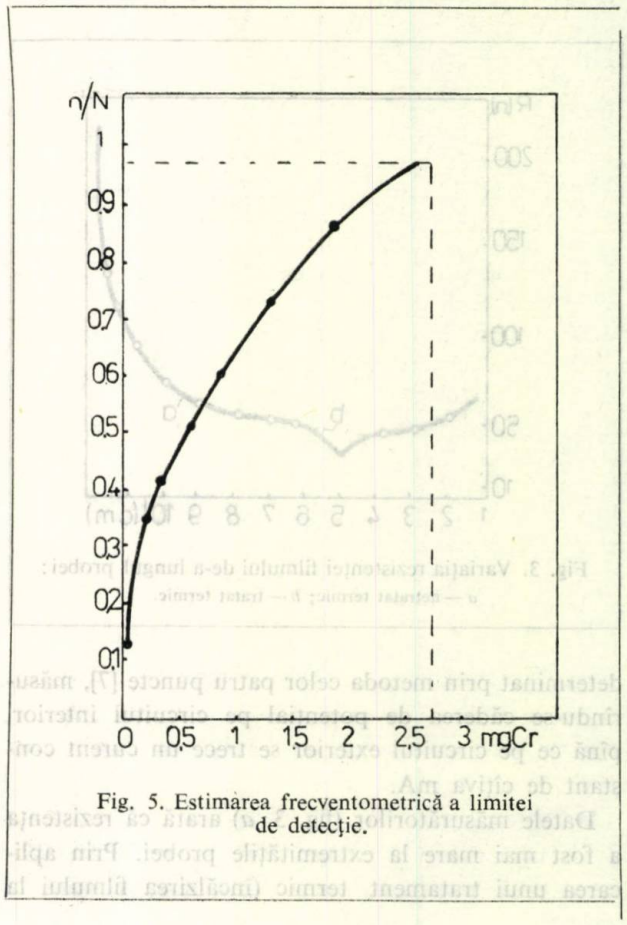


Fig. 5. Estimarea frecventometrică a limitei de detecție.

Estimarea limitei de detecție, adică a celei mai mici cantități sesizabile din elementele de aliere pentru cei doi electrozi (platină și SnO_2), s-a efectuat prin metoda frecventometrică [9], cînd fiecărei probe-standard, al cărei conținut în componentul de detectat este c, i s-a atașat cîte o valoare de raport n/N (N — numărul care arată de cîte ori s-a repetat determinarea, n — numărul rezultatelor cu valoare diferită de cea reală), raport ce estimează probabilitatea de detecție corectă, corespunzătoare acestui conținut. Prin reprezentarea grafică a funcției $n/N = f(c)$, s-a obținut curba prezentată în figura 5.

Prin interpolare pentru probabilitate de detecție corectă egală cu 0,975, în tabelul 3 sînt prezentate valorile obținute pentru limita de detecție.

Tabelul 3

LIMITE DE DETECȚIE PE ELECTRODUL DE SnO_2, RESPECTIV DE Pt

Component detectat	Limită de detecție, mg	
	el. SnO_2	el. Pt
Cr	2,75	2,00
Mn	2,25	2,00
V	5,25	4,75
Co	6,00	6,80

S-a observat că limita de detecție pe electrodul de Pt a fost mai mare decît în cazul electrodului de SnO_2. Totuși, ținînd seamă de conținutul de Cr, Mn, V și Co al aliajelor, și electrozii de SnO_2 sînt la fel de corespunzători în titrările potențiometrice, ca și cei de Pt.

În concluzie, electrodul de SnO_2 fără conținut de metal prețios, cu un preț de cost scăzut, poate fi utilizat cu succes în analiza rapidă a oțelurilor speciale.

Bibliografie

1. SELIG, W. S., J. Chem. Education, Am. Chem. Soc., **61**, 1984, p. 81.
2. ANSALDI, A. și EPSTEIN, S. I., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 595.
3. BLAEDEL, W. J. și SCHIEFFER, G. W., J. Electroanal. Chem., **80**, 1977, p. 259.
4. HECKNER, K. H. și MÜLLER, I. F., Z. Phys. Chem., **261**, 1980, p. 585.
5. ALBERTSON, D. E. și BLOUNT, H. N., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 556.
6. COOPER, W., Nature, **194**, 1962, p. 569.
7. KIREEV, P. S., „Fizica semiconductorilor", Ed. Științifică, București, 1977, p. 235.
8. KÉKEDY, L. și KORMOS, F., Talanta, **26**, 1979, p. 584.
9. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., „Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. „Scrisul românesc", Craiova, 1979, p. 264.
10. SILVESTROVICH, S. I. și MURASHOVA, G. E., Dokl. Akad. Nauk. S.S.R., **255**, 1980, p. 678.
11. ELLIOT, O., ZELMER, O. L. și LAITINEN, H. A., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1 343.
12. KÉKEDY, L., OLARIU, M. și KORMOS, F., Analysis, **10**, 1982, p. 288.
13. KÉKEDY, L. și KORMOS, F., Rev. Chim. (București) **35**, nr.12 1984, p. 1 137.
14. CHINDLER, N. și BENȚA, M., „Analiza rapidă a fontelor și oțelurilor", Ed. Tehnică, București, 1966, p. 132.

Intrat în redacție: 11. V. 1985

recenzii

* * Flavonoids and Bioflavonoids, 1985. Editori L. FARKAS, M. GABOR și F. KALLAY. **Flavonoizi și bioflavonoizi**, 1985. Akadémiai Kiado, Budapesta, 1986, 466 pag.

Volumul cuprinde textul lucrărilor prezentate la al 7-lea Simpozion pentru bioflavonoizi, care a avut loc în luna mai 1985, în orașul Szeged din R. P. Ungară. Simpozionul a fost organizat cu prilejul împlinirii a 50 de ani de la descoperirea efectelor terapeutice ale flavonoizilor de către unii oameni de știință din Ungaria, descoperire care a stimulat dezvoltarea cercetării chimice, biochimice și farmaceutice a flavonoizilor în multe țări. A devenit tradițională expunerea principalelor rezultate ale acestor cercetări în cadrul simpozioanelor periodice consacrate flavonoizilor. La manifestarea științifică, care formează obiectul volumului recenzat, au participat prin cele 44 de lucrări, 121 de oameni de știință din Anglia, Austria, Belgia, Bulgaria, Franța, R.D.G., R.F.G., India, Irak, Irlanda, Noua Zeelanda, S.U.A., Ungaria și U.R.S.S. Lucrările prezentate s-au referit la toate aspectele cercetării științifice legate de flavonoizi, care sînt atît din domeniul chimiei, biochimiei, fitochimiei, fiziologiei plantelor și taxonomiei, farmacologiei, cît și din cel al practicii medicale. Astfel, cu ajutorul metodelor fizico-chimice, s-a stabilit structura produsului natural latinon, o fenantrachinonă găsită în unele specii de *Dalbergia*, și s-a realizat sinteza acestuia. În vederea găsirii unor produse analgezice majore lipsite de efectele nedorite de narcotic, s-a realizat sinteza unor cannabionide. S-a sintetizat produsul americanin-D, un analog al flavanolignanului natural silibin, care prezintă activitate antihepatotoxică. S-a studiat reacția Leuckart-Wallach a flavanonului și 1-tiaflavanonului, realizîndu-se prepararea unor noi derivați de acest tip. Alte lucrări s-au referit la sinteza benzopiran-[4,3-c]-pirazolinelor și a produselor înrudite, sinteza piranocromonelor naturale, prepararea glucozidelor unor xantone naturale, avînd structură similară cu cea a flavonoizilor și interesante prin activitatea lor antidepresivă și tuberculostatică. S-a găsit că reacția 3-meziloxiflavanonelor cu tiolii și tiolații oferă o metodă convenabilă de sinteză a 3-alchil-sau 3-ariltioflavanonelor și derivaților lor. Studiul cineticii reacției de dehidrobromurare a 3-bromflavanonelor a permis să se propună un mecanism sincron E2 pentru această reacție. Spectrele în UV ale unor flavonoizi au fost interpretate cu ajutorul metodelor chimiei cuantice, ceea ce a contribuit la o cunoaștere mai profundă a structurii substanțelor studiate. Dintre lucrările cu caracter preponderent chimic sau fizico-chimic, se mai pot menționa hidroxietilarea regioselectivă a flavonoizilor cu etilencarbonat și complexarea produselor naturale cu polifenoli. De menționat este și lucrarea de sinteză referitoare la realizările recente în domeniul chimiei, stereochimiei, sintezei și farmacologiei flavanolignanilor.

În continuare, lucrările prezentate s-au referit mai ales la studiul componentelor flavonoide din diferite plante, studiul izolării, identificării și proprietăților acestora, punîndu-se accentul mai ales pe proprietățile lor farmacologice. Astfel, de exemplu, din propolis, utilizat de secole în medicină și considerat ca o sursă potențială de agenți farmaceutici, s-au izolat 18 substanțe din grupa flavonoizilor. Dintr-o specie de conifere din Noua Zeelandă s-a izolat un nou derivat al flavanului, denumit filloflavan, cu o pronunțată activitate hipertensivă. Pe baza cercetărilor efectuate asupra unei serii de izoflavone, s-a tras concluzia că acestea prezintă perspective ca noi agenți pentru prevenirea și combaterea arteriosclerozei. S-au efectuat studii asupra acțiunii antivirotice a cuercetinului. S-a găsit că flavonoizii influențează sinteza proteinelor și a acizilor nucleici în celulele hepatice, au efect asupra unor sisteme celulare legate de imunitate și reacțiile alergice și inflamatorii la mamifere, inhibă deiodurarea enzimatică a hormonului tiroidian. Unele produse din grupa flavonoizilor se pot asocia cu medicamente utilizate în tratarea bolilor hepatice, a ulcerului gastric indus de indometacin sau cu administrarea paracetamolului, prezentînd efecte protectoare. Volumul recenzat este publicat în colaborare cu editura „Elsevier Science Publishers" ca al 23-lea volum din seria „Studii în chimie organică" (Studies in Organic Chemistry).

TAMARA AMBRUȘ

GHEORGHE ALEXANDRU MATEESCU
CARMENCITA DOINA MATEESCU

Influența adaosurilor de aliere asupra comportării la polarizare a plumbului

C.Z.: 669.45

A fost studiat efectul Sb, Ag, Se asupra coroziunii staționare și nestaționare a aliajelor Pb—Sb, Pb—Sb—Ag și Pb—Sb—Se. Curbele de polarizare anodice și catodice au fost trasate utilizînd metoda potențiometrică. Efectul favorabil al argintului și seleniului a constat în temporizarea închiderii porilor filmului inițial, format din sulfat de plumb.

The effect of Sb, Ag, Se on the stationary and non-stationary anodic corrosion rates of Pb—Sb, Pb—Sb—Ag and Pb—Sb—Se alloys was studied. The anodic and cathionic polarization curves were constructed under potentiodynamic conditions. The beneficial effect of Ag and Se was ascribed to a delay in the closure of the pores in the initial $PbSO_4$ film.

Был изучен эффект Sb, Ag, Se на стационарную и нестационарную коррозию сплавов Pb-Sb, Pb-Sb-Ag и Pb-Sb-Se. Кривые анодной и катодной поляризации нанесены с помощью потенциодинамического метода. Положительный эффект серебра и селена состоял в задержке закрытия пор первоначальной пленки, образовавшейся из сернокислого свинца.

Importanța pentru bateriile plumb-acid a rezistenței la coroziune a grătarelor electrozilor pozitivi și negativi a determinat dezvoltarea considerabilă a studiilor privitoare la compoziția aliajelor din care aceștia sînt confecționați [1—9].

Folosind metoda potențiodinamică, s-a studiat comportarea electrochimică a plumbului și a aliajelor sale cu stibiu, argint și seleniu, în soluții de acid sulfuric și în condiții diferite. Ca și în alte lucrări [10—15], s-a urmărit simularea în condiții de laborator a proceselor electrochimice ce se produc la electrozii bateriei plumb—acid sulfuric.

Această lucrare continuă studiul privind influența adaosurilor de aliere asupra comportării la polarizare și a rezistenței la coroziune a aliajelor plumbului cu Sb, Ag, Se. Rezultatele obținute dau informații în legătură cu producerea oxizilor și sulfaților de plumb, argint, stibiu și seleniu, precum și în legătură cu condițiile de reducere a acestora.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate folosind metodele potențiodinamică și gravimetrică. S-a utilizat un ansamblu Radelkis, compus din potențiostat, pilot automat, microampermetru și un compensator al căderii ohmice pe celulă. Trasarea curbelor curent-potențial s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator X—Y.

Pentru micșorarea rezistenței ohmice, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment, în care electrodul de lucru, situat în centrul celulei, este înconjurat de electrodul auxiliar, format dintr-o sită de platină. Această așezare a celor doi electrozi, creează în timpul polarizărilor anodice și catodice un cîmp electric uniform și intens. Tot pentru reducerea la minim a căderii ohmice de potențial, legătura dintre compartimentul celulei și electrodul de referință s-a făcut printr-o capilară Haber-Luggin. Celula electrochimică și schema instalației electronice au fost descrise amănunțit într-o lucrare anterioară [14].

Înaintea fiecărei determinări, electrodul de lucru (format din plumb sau aliaje ale sale cu stibiu, argint și seleniu) era polisat mecanic cu hîrtie abrazivă de diferite granulații pînă la luciu oglindă, degresat în benzen, spălat în acetonă, uscat, apoi era introdus în soluția de cercetat. Temperatura în celulă a fost menținută la $20 \pm 0{,}1$°C. Pentru a îndepărta orice urmă de oxid de pe suprafața electrodului, acesta era polarizat catodic timp de 45 min la —2 700 mV și numai după aceea se trasau curbele de polarizare. Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potențialul de —2 700 mV. Toate potențialele au fost măsurate în raport cu electrodul $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$.

Electroliții de bază au fost soluții apoase de diferite densități ale acidului sulfuric.

Ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — București.
Ing. CARMENCITA DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

Pentru aprecierea cantitativă a coroziunii plumbului și aliajelor testate, s-a utilizat metoda gravimetrică [6], rezultatele exprimîndu-se cu ajutorul indicelui gravimetric (K_g) sau indicelui de penetrație (P):

$$K_g = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (1)$$

$$P = \frac{K_g \cdot 8\,760}{1\,000 \cdot \rho} \text{ (mm/an)} \quad (2)$$

unde:

m_1 este masa probei metalice înainte de imersia în soluție, g;
m_2 — masa probei metalice după imersia în soluție, g;
S — suprafața activă a probei, m²;
t — timpul de imersie, h;
ρ — densitatea metalului, g/cm³;
8 760 reprezintă numărul de ore dintr-un an.

parte, s-au efectuat mai multe cicluri, în figură fiind prezentate comparativ ciclul 1 și ciclul 8.

Pe curba anodică crescătoare apar peak-uri (A) în domeniul de potențial de la −1 000 mV la −600 mV. Peak-urile (A) corespund formării sulfatului de plumb [14, 16], după reacția:

$$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e \quad (3)$$

al cărei potențial este dat (față de electrodul normal de hidrogen) de ecuația:

$$E_{ENH} = -0{,}356 + 0{,}0295\ pS$$

sau față de electrodul de sulfat mercuros:

$$E_{ESM} = -0{,}970 + 0{,}0295\ pS \text{ (V)};$$

în aceste ecuații, $pS = -\log a_{SO_4^{2-}}$.

Peste potențialul de +1 450 mV, începe, din nou, creșterea curentului, pe seama oxidării filmului anodic format, la bioxid de plumb, concomitent cu

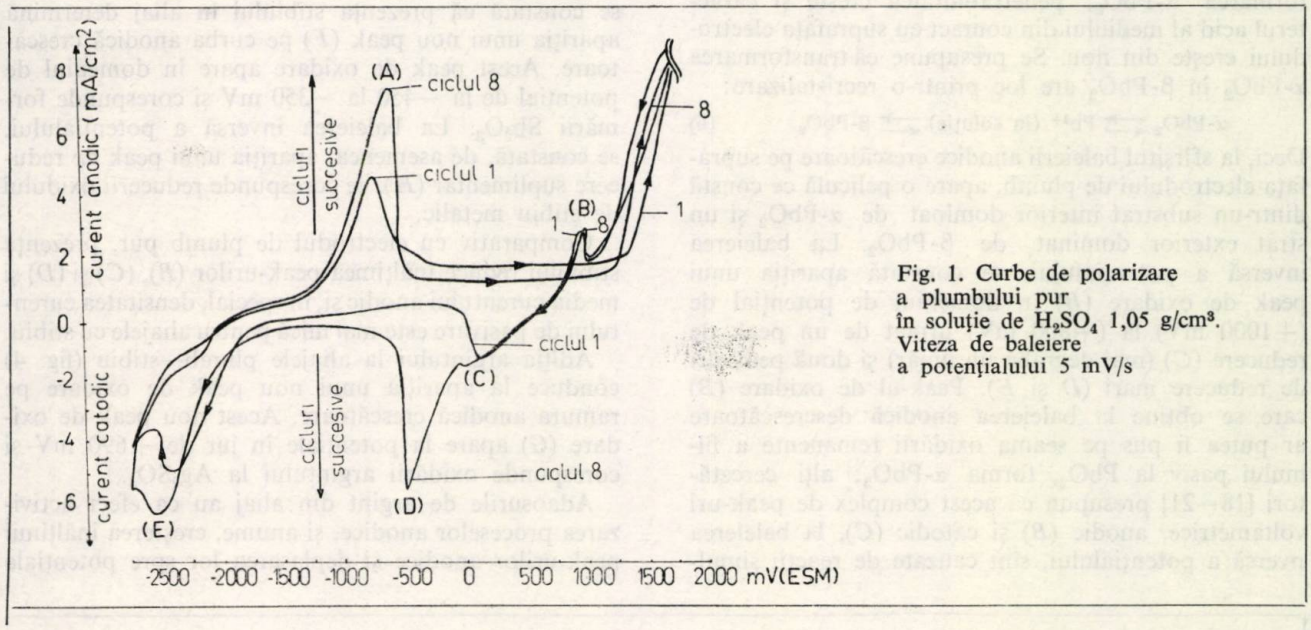


Fig. 1. Curbe de polarizare a plumbului pur în soluție de H_2SO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiere a potențialului 5 mV/s

Rezultate și discuții

În figura 1, sînt prezentate curbe de polarizare a plumbului pur în soluție de acid sulfuric cu densitatea 1,05 g/cm³, la o viteză de baleiere a potențialului de 5 mV/s.

Potențialul a fost baleiat de la −2 700 mV pînă la +2 000 mV și înapoi la −2 700 mV, obținîndu-se, în acest fel, un ciclu. Pentru fiecare determinare, în

degajarea oxigenului pe PbO_2 format, după reacțiile:

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \quad (4)$$

$$2OH^- = H_2O + {}^1/_2O_2 + 2e \quad (5)$$

Potențialul de producere a PbO_2 după ecuația (4), conform [14], este dat de ecuația:

$$E_{ESM} = 1{,}467 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295\ pS \text{ (V)}.$$

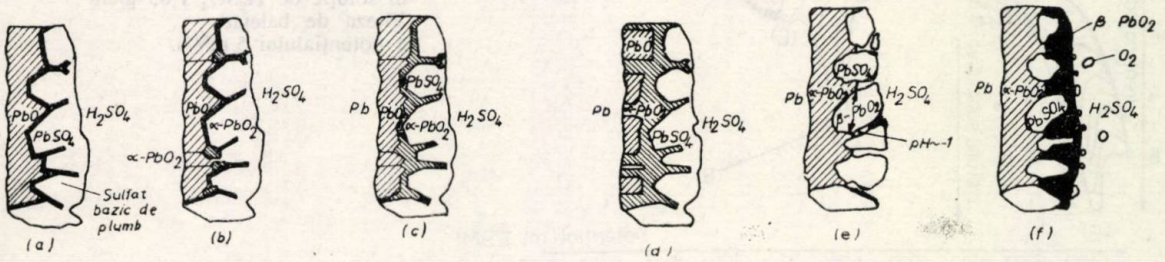


Fig. 2. Model schematic care ilustrează schimbările ce se produc în stratul anodic din imediata apropiere a electrodului în timpul desfășurării ciclărilor succesive.

Compoziția și evoluția peliculei anodice obținută pe plumb pur în soluții de acid sulfuric corespunde, probabil, schemelor din figura 2 [14, 17]. Procesele de electrod încep în porțiunea de lîngă electrodul de plumb și avansează spre suprafața peliculei anodice, pe măsura derulării ciclărilor succesive.

Sulfatul de plumb formează pe suprafața metalului o peliculă densă și compactă, care împiedică penetrarea ionilor SO_4^{2-} și HSO_4^- spre electrod. În acest fel, între suprafața metalului și pelicula de sulfat se va accentua caracterul alcalin al mediului, ceea ce va determina formarea unor compuși bazici ai plumbului ($PbO \cdot PbSO_4$; $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$; $4PbO \cdot PbSO_4$; $Pb(OH)_2$; $5PbO \cdot PbSO_4 \cdot 2H_2O$), odată cu deplasarea potențialului spre valori din ce în ce mai pozitive.

În apropierea potențialului de echilibru al electrodului $PbO_2/PbSO_4$, începe oxidarea seriei de sulfați bazici și oxizi hidrați ai plumbului bivalent la bioxid de plumb, forma α-PbO_2. Această formă este caracteristică soluțiilor cu *p*H mai mare [16]. Odată cu formarea α-PbO_2, penetrabilitatea crește și caracterul acid al mediului din contact cu suprafața electrodului crește din nou. Se presupune că transformarea α-PbO_2 în β-PbO_2 are loc printr-o recristalizare:

$$\alpha\text{-}PbO_2 \rightleftarrows Pb^{4+} \text{ (în soluție)} \rightleftarrows \beta\text{-}PbO_2 \qquad (6)$$

Deci, la sfîrșitul baleierii anodice crescătoare pe suprafața electrodului de plumb, apare o peliculă ce constă dintr-un substrat interior dominat de α-PbO_2 și un strat exterior dominat de β-PbO_2. La baleierea inversă a potențialului, se constată apariția unui peak de oxidare (*B*) în domeniul de potențial de (+1000 mV) la (+800 mV) urmat de un peak de reducere (*C*) (mai degrabă un umăr) și două peak-uri de reducere mari (*D* și *E*). Peak-ul de oxidare (*B*) care se obține la baleierea anodică descrescătoare ar putea fi pus pe seama oxidării remanente a filmului pasiv la PbO_2, forma α-PbO_2; alți cercetători [18—21] presupun că acest complex de peak-uri voltametrice, anodic (*B*) și catodic (*C*), la baleierea nversă a potențialului, sînt cauzate de reacții simultane anodice și catodice ale ionilor de plumb, care se produc în zona de potențial de la +600 mV la +1 000 mV față de ESM, sau de formarea unui oxid nestoichiometric în apropierea potențialului de echilibru $PbO_2/PbSO_4$.

În conformitate cu datele prezentate [14], în zona de potențial a peak-ului (*B*) este posibilă și desfășurarea următoarei reacții de oxido-reducere:

$$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows Pb_2O_3 + 3SO_4^{2-} + 10H^+ + 4e \qquad (7)$$

al cărei potențial de producere este $E_{ESM} = 0{,}876$ V. Primul peak de reducere (*C*) reprezintă, probabil reducerea β-PbO_2, respectiv a ionului Pb^{4+} la Pb^{2+}.

Peak-urile (*D*) reprezintă reducerea seriei de compuși bazici ai plumbului, în timp ce peak-ul (*E*) reprezintă reducerea ionilor Pb^{2+} la plumb metalic. În figura 3, sînt prezentate curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb (2,75%) în soluție de acid sulfuric de densitate 1,05 g/cm³.

Analizînd comparativ curbele din figurile 1 și 3, se constată că prezența stibiului în aliaj determină apariția unui nou peak (*F*) pe curba anodică crescătoare. Acest peak de oxidare apare în domeniul de potențial de la −450 la −350 mV și corespunde formării Sb_2O_3. La baleierea inversă a potențialului, se constată, de asemenea, apariția unui peak de reducere suplimentar (*H*), ce corespunde reducerii oxidului de stibiu metalic.

Comparativ cu electrodul de plumb pur, prezența stibiului reduce înălțimea peak-urilor (*B*), (*C*) și (*D*) și media curentului anodic și, în special, densitatea curentului de pasivare este mai mică pentru aliajele cu stibiu.

Adiția argintului la aliajele plumb—stibiu (fig. 4) conduce la apariția unui nou peak de oxidare pe ramura anodică crescătoare. Acest nou peak de oxidare (*G*) apare la potențiale în jur de +690 mV și corespunde oxidării argintului la Ag_2SO_4.

Adaosurile de argint din aliaj au ca efect activizarea proceselor anodice, și anume, creșterea înălțimii peak-urilor anodice și deplasarea lor spre potențiale

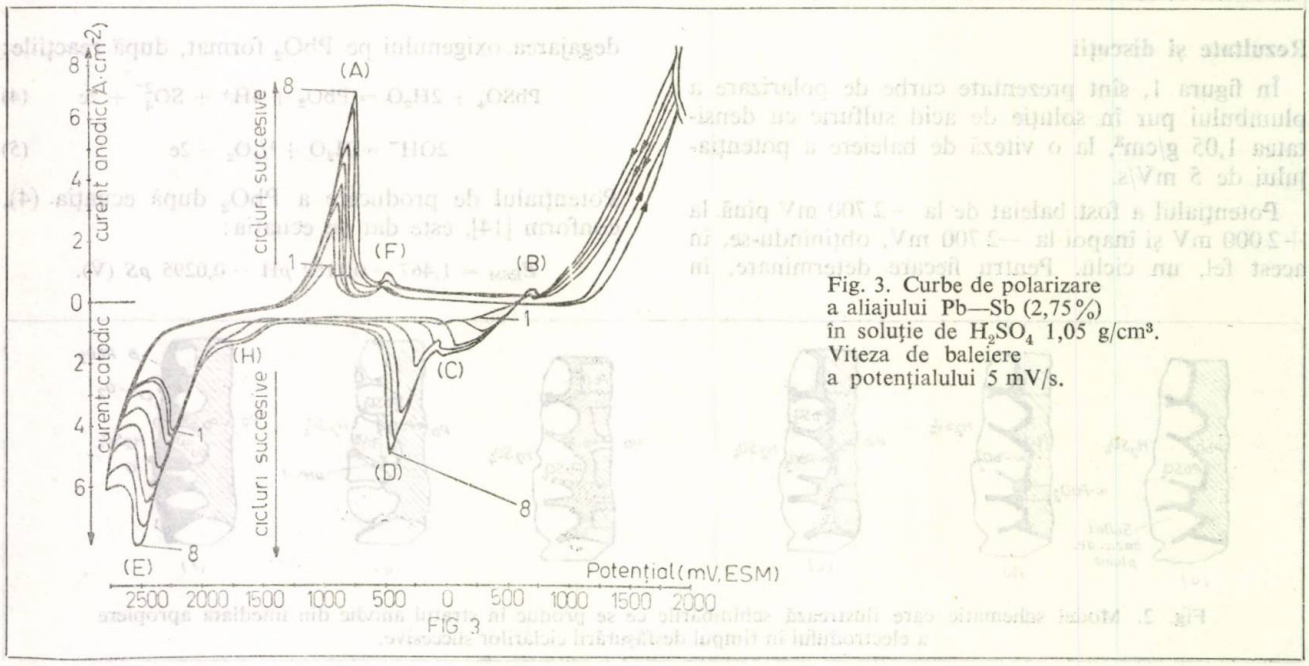


Fig. 3. Curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb (2,75%) în soluție de H_2SO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiere a potențialului 5 mV/s.

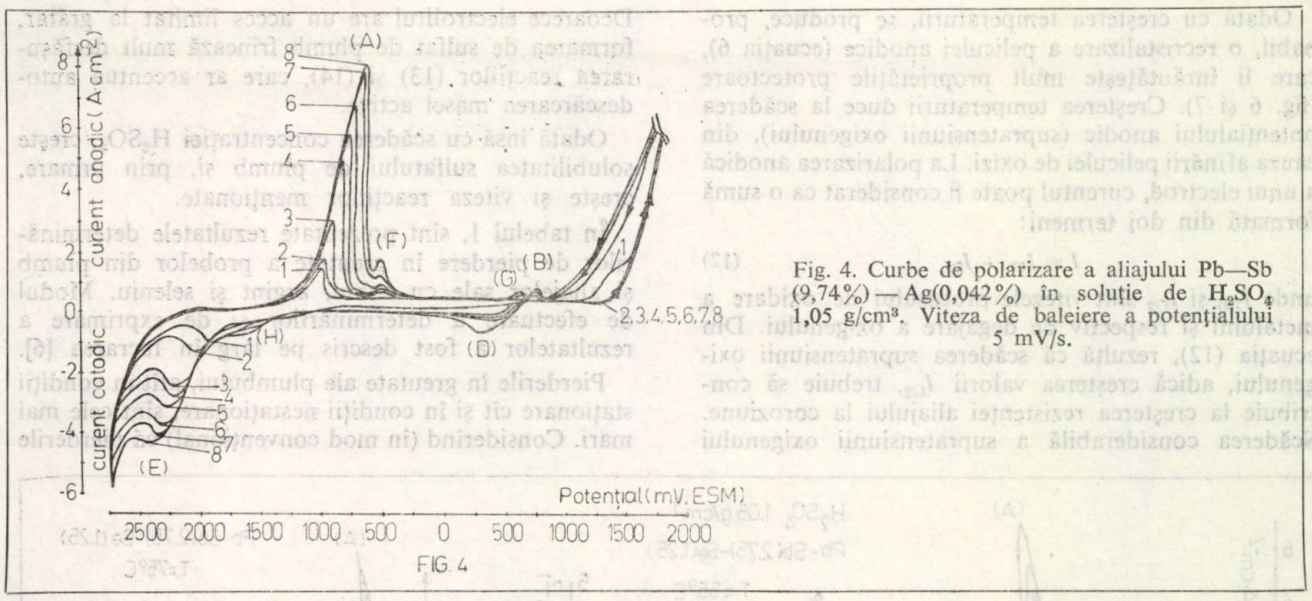


Fig. 4. Curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb (9,74%) — Ag(0,042%) în soluție de H_2SO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiere a potențialului 5 mV/s.

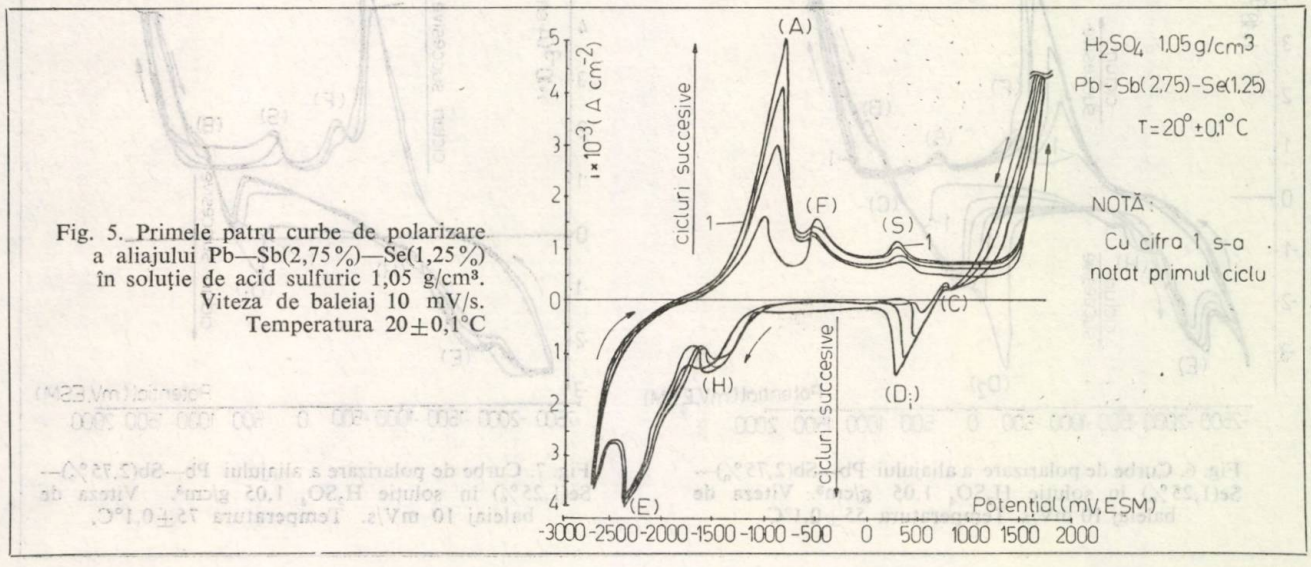


Fig. 5. Primele patru curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb(2,75%)—Se(1,25%) în soluție de acid sulfuric 1,05 g/cm³. Viteza de baleiaj 10 mV/s. Temperatura 20±0,1°C

mai pozitive. Se constată, de asemenea, micșorarea supratensiunii de degajare a oxigenului.

La baleierea anodică descrescătoare, se constată o creștere a intensității peak-urilor de reducere și deplasarea acestora spre potențiale mai pozitive, față de aliajele care nu conțin argint. Se presupune că adaosul de argint întîrzie stabilirea pasivității, prin faptul că împiedică închiderea porilor („defectelor") filmului de $PbSO_4$, împiedicînd deci formarea unui strat dens și uniform de sulfat de plumb.

Faptul că peak-ul (*D*) este mult mai aplatizat (față de plumb și aliajele sale cu stibiu fără argint) se datorează, probabil, formării unui amestec complex de oxizi de plumb și argint, la baleierea anodică crescătoare, în locul seriei de compuși bazici ai plumbului.

O comportare deosebită la polarizarea în domeniul de potențial de la −2 700 la +2 000 mV o au aliajele plumbului cu stibiu și seleniu (fig. 5—7).

Curbele trasate la temperatura de 20±0,1°C (fig. 5) prezintă în plus față de aliajele plumb—stibiu un peak de oxidare anodică (*S*) în jurul potențialului de +225 mV (față de ESM). Probabil că peak-ul (*S*) corespunde oxidării seleniului la Se_2O_3.

Prezența seleniului (1,25%) în aliajul cu 2,75% stibiu are ca principal efect mărirea supratensiunii de degajare a oxigenului cu circa 250 mV (fig. 1, 3 și 5) în comparație cu plumbul pur și aliajele plumb—stibiu.

În ceea ce privește ramura catodică a curbelor de polarizare, influența seleniului este asemănătoare cu cea a argintului (fig. 4).

Probabil peak-urile (D_i) corespund succesiv unor reacții de reducere:

$$Pb_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2e = 3Pb(OH)_2 \quad (8)$$
$$E_{p1} = 0{,}496 - 0{,}0591\ pH\ (V)$$
$$2(\beta\text{-}PbO_2) + 2H^+ + 2e = Pb_2O_3 + H_2O \quad (9)$$
$$E_{p2} = 0{,}475 - 0{,}0591\ pH\ (V)$$
$$Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e = 3PbO + H_2O \quad (10)$$
$$E_{p3} = 0{,}461 - 0{,}591\ pH\ (V)$$
$$5(\alpha\text{-}PO_2) + 5H_2O + 10\ H^+ + 10\ e = 5PbO \cdot 2H_2O \quad (11)$$
$$E_{p4} = 0{,}455\ (V)$$

Intensitatea curentului reacțiilor anodice (mai ales) și catodice este mai scăzută în cazul utilizării ca adaos a seleniului, comparativ cu aliajele Pb—Sb sau Pb—Sb—Ag.

Odată cu creşterea temperaturii, se produce, probabil, o recristalizare a peliculei anodice (ecuaţia 6), care îi înrăutăţeşte mult proprietăţile protectoare (fig. 6 şi 7). Creşterea temperaturii duce la scăderea potenţialului anodic (supratensiunii oxigenului), din cauza afînării peliculei de oxizi. La polarizarea anodică a unui electrod, curentul poate fi considerat ca o sumă formată din doi termeni:

$$I = I_{Pb} + I_{O_2} \qquad (12)$$

unde I_{Pb} şi I_{O_2} sînt vitezele procesului de oxidare a metalului şi respectiv de degajare a oxigenului. Din ecuaţia (12), rezultă că scăderea supratensiunii oxigenului, adică creşterea valorii I_{O_2}, trebuie să contribuie la creşterea rezistenţei aliajului la coroziune. Scăderea considerabilă a supratensiunii oxigenului

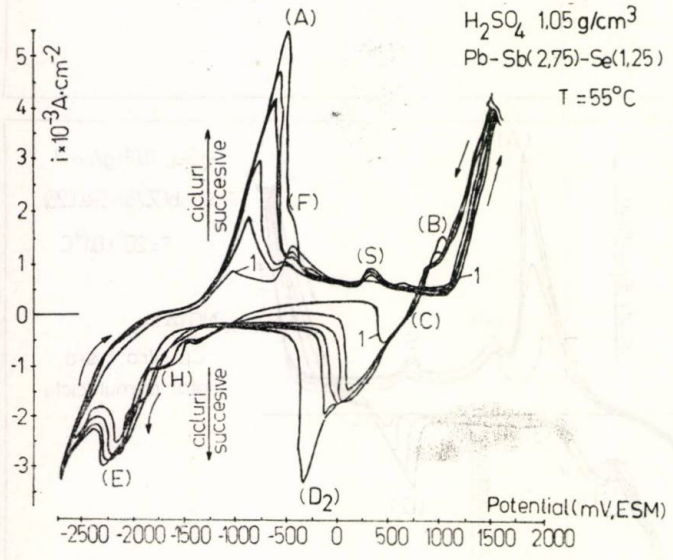


Fig. 6. Curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb(2,75%)—Se(1,25%) în soluţie H_2SO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiaj 10 mV/s. Temperatura 55±0,1°C.

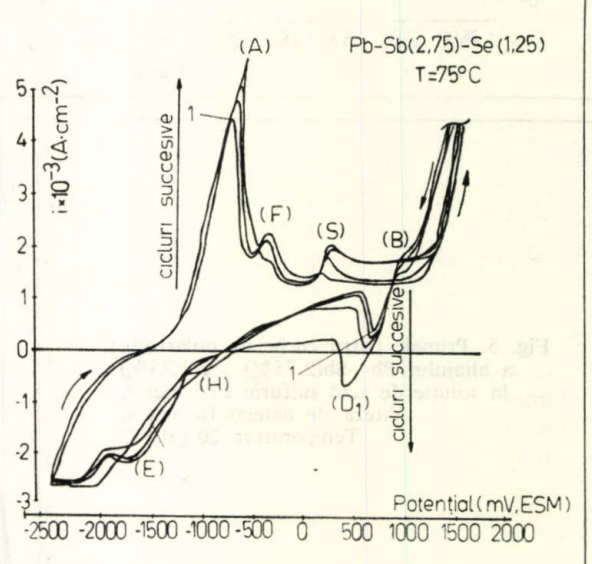


Fig. 7. Curbe de polarizare a aliajului Pb—Sb(2,75%)—Se(1,25%) în soluţie H_2SO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiaj 10 mV/s. Temperatura 75±0,1°C.

Deoarece electrolitul are un acces limitat la grătar, formarea de sulfat de plumb frînează mult desfăşurarea reacţiilor (13) şi (14), care ar accentua autodescărcarea masei active.

Odată însă cu scăderea concentraţiei H_2SO_4, creşte solubilitatea sulfatului de plumb şi, prin urmare, creşte şi viteza reacţiilor menţionate.

În tabelul 1, sînt prezentate rezultatele determinărilor de pierdere în greutate a probelor din plumb şi aliajelor sale cu stibiu, argint şi seleniu. Modul de efectuare a determinărilor şi de exprimare a rezultatelor a fost descris pe larg în lucrarea [6].

Pierderile în greutate ale plumbului, atît în condiţii staţionare cît şi în condiţii nestaţionare, sînt cele mai mari. Considerînd (în mod convenţional) că pierderile în greutate ale plumbului pur reprezintă 100%, se remarcă următoarea comportare a aliajelor sale: adaosul de 2,75% Sb reduce coroziunea staţionară a aliajului la 90,5%, iar adaosurile progresive de seleniu o reduc la 72% şi, respectiv, 47%. În cazul unui adaos de 9,74% Sb, coroziunea staţionară este redusă la circa 78%; adaosurile progresive de argint o reduc la 56,5% şi, respectiv, la 34,2%.

În condiţii nestaţionare, pierderile în greutate sînt mai mari (tabelul 1), atît în cazul plumbului pur, cît şi cel al aliajelor studiate. Adaosurile de aliere au, în acest caz, efecte similare cu cele descrise anterior.

Se remarcă faptul că pierderile în greutate sînt mai reduse la creşterea conţinutului de stibiu în aliaj, seleniul şi, mai ales, argintul reducînd semnificativ coroziunea aliajelor.

în urma introducerii seleniului în aliaj şi a creşterii temperaturii este o cauză importantă a acţiunii anticorosive a acestui metal, mai ales la temperaturi mai ridicate [6, 22].

Variaţia supratensiunii oxigenului şi a rezistenţei la coroziune a aliajelor observată la schimbarea condiţiilor de lucru (temperatură, viteză de baleiaj) demonstrează că o parte din oxigen se consumă pentru oxidarea metalului [162]. Această parte din oxigen creşte sub acţiunea factorilor care contribuie la afînarea peliculei de oxizi. Astfel, deplasarea potenţialului anodic în sens negativ determină creşterea rezistenţei la coroziune a aliajelor de plumb numai în cazul cînd scăderea supratensiunii oxigenului nu este însoţită de creşterea suprafeţei şi înrăutăţirea proprietăţilor protectoare ale peliculei de bioxid de plumb.

Contactul dintre pelicula de bioxid şi electrodul din aliaj cu seleniu (sau, în caz real, dintre masa activă pozitivă şi grătarul plăcilor acumulatorului acid cu plumb) poate condiţiona şi desfăşurarea unor reacţii de tipul:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (13)$$

$$2Se + 5PbO_2 + 6H_2SO_4 = (SeO)_2SO_4 + 5PbSO_4 + O_2 + 6H_2O \qquad (14)$$

Concluzii

Stadiul iniţial al polarizării plumbului este, de regulă, formarea de $PbSO_4$. În urma ecranării suprafeţei electrodului de către pelicula de sulfat, are loc creşterea densităţii curentului; la deplasarea potenţialului spre valori mai electropozitive devine posibilă formarea de compuşi Pb^{2+} şi, în final, a PbO_2.

Tabelul 1

VALORILE INDICILOR GRAVIMETRICI ŞI DE PENETRAŢIE AI PLUMBULUI ŞI ALIAJELOR SALE ÎN SOLUŢIE DE ACID SULFURIC 1,280 g/cm³

Compoziţia aliajului	Condiţii de determinare			
	staţionare		nestaţionare	
	kg g/m²/h	P, mm/an	kg g/m²/h	P, mm/an
Pb	0,032	0,0247	0,18	0,138
Pb—Sb(2,75%)	0,029	0,0223	0,12	0,092
Pb—Sb(2,75%)—Se(1,25%)	0,015	0,0116	0,06	0,046
Pb—Sb(2,75%)—Se(0,03%)	0,023	0,0177	0,11	0,084
Pb—Sb(9,74%)	0,025	0,0193	0,08	0,061
Pb—Sb(9,74%)—Ag(0,1%)	0,011	0,0084	0,04	0,030
Pb—Sb(9,74%)—Ag(0,042%)	0,018	0,0138	0,10	0,077

Caracterul curbelor de polarizare la potenţiale mai electropozitive ca Pb^{2+}/Pb^{4+} se complică, deoarece, pe lîngă procesele de oxidare a plumbului, la aceste potenţiale are loc şi degajarea de oxigen. Viteza primului proces scade în timp, din cauza scăderii suprafeţei neoxidate a electrodului, iar viteza de degajare a oxigenului creşte, deoarece creşte suprafaţa bioxidului de plumb pe care se desfăşoară acest proces.

La reducerea catodică a peliculelor de bioxid de plumb, s-au observat, în primul rînd, peak-uri corespunzătoare sistemelor $PbO_2/PbSO_4$ şi $PbSO_4/Pb$. Mai apar în jurul potenţialului de +900 mV (faţă de ESM) reacţii de oxidare, cu formarea unor oxizi de tipul Pb_2O_3 sau Pb_3O_4.

Peak-ul de reducere din intervalul de potenţial −100 — −200 mV este pus pe seama apariţiei compuşilor Pb^{2+} (PbO, $Pb(OH)_2$ sau a sulfaţilor bazici).

În procesul de ciclare a unui electrod din aliaj plumb—stibiu, pe lîngă $PbSO_4$ şi PbO_2, pe curba de polarizare se observă apariţia unui maxim în jurul potenţialului de −300 mV. Se consideră că acesta se datorează formării sulfatului de stibiu sau a unei combinaţii a stibiului de altă compoziţie (probabil SbO^+). Stibiul introdus în aliaj reduce supratensiunea oxigenului pe bioxidul de plumb format. Adăugarea de argint şi seleniu la aliajele plumbului cu stibiu provoacă „inhibarea" proceselor anodice şi catodice; are loc, totodată, deplasarea potenţialului Pb^{2+}/Pb^{4+} spre valori mai negative.

Scăderea potenţialului anodic al electrodului în urma adăugării de argint şi seleniu trebuie considerată ca fiind foarte importantă, datorită faptului că aceste adaosuri produc creşterea „densităţii" peliculei anodice, reducînd suprafaţa activă a electrodului şi mărind densitatea reală a curentului.

Peak-urile anodice din jurul potenţialelor de +224 mV şi +690 mV corespund oxidării seleniului şi argintului cu formarea probabilă a Se_2O_3 şi Ag_2SO_4.

În soluţii de acid sulfuric, plumbul pur prezintă viteza de coroziune cea mai mare, în comparaţie cu aliajele studiate. Creşterea conţinutului de stibiu din aliaje produce diminuarea coroziunii în toate cazurile studiate.

Un rol important în diminuarea coroziunii îl au seleniul şi argintul.

Bibliografie

1. ABDUL AZIM, EL-SOBKI şi KHEDR, A. A., Corrosion Science, **17**, 1977, p. 415.
2. PAVLOV, D. şi ROGATSCHER, T., Werkstoffe und Korros., **19**, 1968, p. 677.
3. PAVLOV, D., Electrochim. Acta, **13**, 1968, p. 2051.
4. ROGATSCHER, T, KAROLEWA, W. şi PAVLOV D., Metalloberflache, **24**, 1970, p. 11.
5. SIMON, A. C., CAULDER, S. M. şi STEMMLE, J. T., J. Electrochem. Soc., **122**, nr. 4, 1975, p. 461.
6. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi MATEESCU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 12, 1984, p. 1108.
7. HARRISON, J. P şi SMALE, C. P., Electrochimica Acta, **25**, 1980, p. 1165
8. ALTPETER, E., HEUBNER, U. şi REINERT, M., Werkstoffe Korrosion, **31**, 1980, p. 515.
9. GRAFIN, H. şi HURON, D., Werkstoffe Korrosion, **21**, 1970, p. 3.
10. STERNBERG, S., BRÎNZOI, V., APĂTEANU, L. şi MATEESCU A., Revue Roumaine de Chimie nr. 6, 1983, p. 583
11. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Revue Roumaine de Chimie, nr. 9, 1984, p. 727.
12. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU L., Revue Roumaine de Chimie, nr. 11, 1985, p. 955.
13. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU L., Revue Roumaine de Chimie, *sub tipar*
14. MATEESCU, A., Teza de doctorat, Inst. Politehnic-Bucureşti, 1986.
15. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Electrochemica Acta, *sub tipar*.
16. DASOIAN, M. A. şi AGUF, I. A., „Sovremennaia teoria svintovogo accumuliatora", Ed. Energhia, Leningrad, 1975.
17. VALERIOTE, E. M. L. şi GALLOP, L. D., J. Electrochem. Soc., **124**, nr. 3, 1977, p. 370.
18. CHAUG, T. G., WRIGHT, M. M. şi VALERIOTE, E. M., „Power Sources", **6**, Academic Press, London, 1977.
19. SHARPE, T. F., J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 845.
20. SHARPE, T. F., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 168
21. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 360.
22. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI V. şi APĂTEANU L., Lucrările celui dintîi seminar naţional de electrochimie aplicată, Cluj 1983, p. 116.

Intrat în redacţie: 12. III. 1986.

(Urmare de la articolul „Elaborarea electrodului de Cu^{2+} selectiv" de V. Cosma şi E. Hopîrtean, p. 901)

Bibliografie

1. FREISER, H., „Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry", **1**, Plenum Press, New York and London, 1978, p. 149.
2. VAN DER MEER, J. M., DEN BOEF, G. şi VAN DER LINDEN, W. E., Anal. Chim. Acta, **76**, 1975, p. 261.
3. SRINIVASAN, K. şi RECHNITZ, G. A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203.
4. HEIJNE, G. J. M., VAN DER LINDEN W. E. şi DEN BOEF, G., Anal. Chim. Acta, **98**, 1978, p. 221.
5. PUNGOR, E., TOTH, K., PAPAY, M. K. şi POLOS, L., Anal. Chim. Acta, **109**, 1979, p. 279.
6. HEPEL, T., Anal. Chim. Acta, **123**, 1981, p. 161.
7. HEPEL, T., Anal. Chim. Acta, **142**, 1982, p. 217.
8. OLESBY, S., DUER, W. C. şi MILLERO, F. J., Anal. Chem., **49**, nr. 6, 1977, p. 877.
9. WESTALL, J. C., MOREL, F. M. M. şi HUME, D. M., Anal. Chem., **51**, nr. 11, 1979, p. 1 792.
10. LANZA, P., Anal. Chim. Acta, **105**, 1979, p. 53.
11. HEIJNE, G. J. M., şi VAN DER LINDEN, W. E., Anal. Chim. Acta, **96**, 1978, p. 13.
12. SEKERKA, I. şi LECHNER, J. F., Anal. Lett., A **11**, nr. 5, 1978, p. 415.
13. HORVAI, G. şi PUNGOR, E., Anal. Chim. Acta, **116**, 1980, p. 87.
14. COSMA, V. HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. şi LITEANU, C., Rev. Chim., **37**, nr. 2, 1986, p. 138.
15. COSMA, V., HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. şi LITEANU, C., Brevet R.S.R., nr. 87728 1985.
16. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., POPESCU, I. C., RÎCĂ. I. şi STEFĂNIGĂ, E., Anal. Chem. **50**, nr. 8, 1978, p. 1 202.
17. LITEANU, C., POPESCU, I. C., şi HOPÎRTEAN, E., Anal. Chem., **48**, 1978, p. 2 010.
18. MASCINI, M. şi LIBERTI, A., Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 202.
19. SCHMIDT, E. şi PUNGOR, E., Magyar Kem. Foly., **77**, 1971, p. 397.

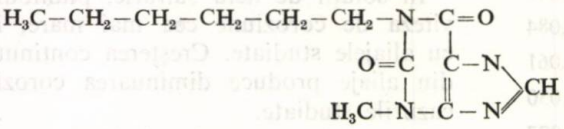
Intrat în redacţie: 20. VIII. 1985

scurte comunicări

ELENA CADIŞ, ANA VIORICA GHEORGHE, LUDOVIC FEY şi EVA BANGA

Sinteza pentifilinului

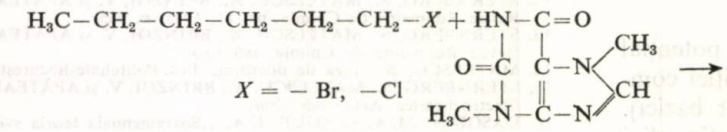
1-Hexilteobromina sau Pentifilinul, cu următoarea structură chimică:



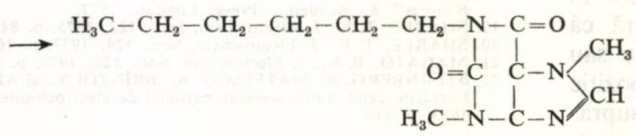
(I)

este utilizat în terapeutică, în amestec cu acidul nicotinic în proporţie de 4:1, în tratamentul tulburărilor de irigaţie şi nutriţie cerebrală şi al tulburărilor de irigaţie oculară. De asemenea, el creşte permeabilitatea barierei sînge—creier pentru glucoză şi fosfat.

Sinteza Pentifilinului (I) se realizează prin condensarea unei halogenuri de hexil (bromură sau clorură) (II), cu o sare alcalină de teobromină (III), în mediu de alcool izopropilic sau dimetilformamidă [1—3]:



(II) (III)



(I)

În vederea sintezei Pentifilinului a fost efectuat un studiu amplu al reacţiei de condensare, pe baza căruia au fost stabilite condiţiile necesare obţinerii cu randament ridicat a unui produs de calitate corespunzătoare normelor şi standardelor naţionale şi internaţionale.

Partea experimentală

1-Hexilteobormina s-a obţinut atît prin condensarea sării de teobromină preparată în situ în amestecul de reacţie cu bromura, cît şi cu clorura de hexil. S-a lucrat: 1) în mediu de alcool apos în prezenţa catalizatorilor; 2) într-un solvent aprotonic.

Obţinerea Pentifilinului (varianta 1)

18,0 g (0,1 moli) teobromină şi 4 g hidroxid de sodiu pur se dizolvă în 50 ml apă. La soluţia clară obţinută se adaugă catalizatorul, apoi se picură la reflux 0,12 moli halogenură de hexil în soluţie etanolică (tabelul 1). După terminarea picăturii, amestecul de reacţie se perfectează la reflux 4—9 h, după care se îndepărtează prin distilare alcoolul. Reziduul rămas se reia cu o soluţie apoasă slab alcalină, după care se extrage de trei ori cu benzen. După prelucrarea extractelor benzenice reunite se obţine Pentifilinul brut. Din soluţia apoasă, acidulată la pH=1—2, se recuperează teobromina nereacţionată.

Obţinerea Pentifilinului (varianta 2)

În 150 ml solvent aprotonic (conform tabelului 2) se introduc 18 g (0,1 moli) teobromină şi 14,8 g carbonat de potasiu anhidru, după care amestecul de reacţie se încălzeşte şi se menţine pentru 2 h la 80°C. În continuare se picură 0,125 moli halogenură de hexil. După o perfectare de 7—10 h la o temperatură aleasă în funcţie de solventul în care se lucrează, soluţia se filtrează de sarea anorganică, apoi se concentrează la 1/5 din volum, prin distilare. Reziduul rămas se reia cu apă. Precipită Pentifilinul brut.

Recristalizarea Pentifilinului brut

Indiferent de varianta după care a fost sintetizat, Pentifilinul se recristalizează 1:17 dintr-un amestec metanol—apă 1:2. Randament de recristalizare = = 80—85%.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Studiile efectuate în cele două medii de reacţie au arătat că:

— în mediu de alcool apos, condensarea are loc numai cu bromură de hexil, nu şi cu clorură de hexil şi se recuperează teobromura;

Tabelul 1

Nr. crt.	Halogenură de hexil/teobromină	Catalizator	Timp de reacţie, h	Teobromină recuperată, %	Randament brut %
1	Bromură 1:1	piridină	5	38,2	100,6
2	Bromură 1:1 1	piridină	4	34,0	98,2
3	Bromură 1 0:1 2	piridină	4	33,2	100,2
4	Bromură 1:1	trietilamină	4	38,8	101,3
5	Bromură 1:1,2	trietilamină	4	39,9	88,1
6	Clorură 1:1	trietilamină	4	99,9	—
7	Clorură 1:1,25	trietilamină	6	94,3	—
8	Clorură 1:1,25	piridină	6	96,5	—
9	Clorură 1:1,5	piridină	6	93,9	—
10	Clorură 1:1,25	sol. metanolică de hidroxid de potasiu	9	96,8	—

Chim. ELENA CADIŞ, chim. ANA VIORICA GHEORGHE, dr. chim. LUDOVIC FEY şi chim. EVA BANGA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca.

— în mediu neapos, condensarea are loc cel mai bine în DMF, în timp de 7 h, la 105—110°C (tabelul 2, exp. 9). Pentru ca Pentifilinul să se obţină cu randament maxim, este necesar să se lucreze cu clorură de hexil în raport de 1,25:1 faţă de sarea de teobromină preparată in situ.

Tabelul 2

Nr. crt.	Halogenură de hexil	Solvent	Timp de reacţie, h	Temp. de reacţie, °C	Teobromină recuperată %	Randament brut, %
1	Bromură	DMF	10	105—110	32,6	55,0
2	Bromură	Morfolină	10	118	95,0	—
3	Clorură	idem	10	118	92,5	—
4	Clorură	DMF + acetonă	10	84—86	19,5	22,1
5	Clorură	piridină	10	110—112	47,8	—
6	Clorură	trietilamină	10	80—82	50	—
7	Clorură	dimetilsulfoxid	10	105—110	—	89,5
8	Clorură	DMF	10	105—110	—	97,8
9	Clorură	DMF	7	105—110	—	99,5
10	Clorură	DMF	5	105—110	6,0	98,0

Bibliografie

1. *** Brevet R.F.G., nr. 860.217, 1952
2. SERCHI, G., 9 Chim. (Milano), 40, 1964, p. 451 (Chem. Zentr, 33, 1967, p. 1108).
3. *** Brevet U.R.S.S. nr. 202 152, 1966.

Intrat în redacţie: 28. II. 1986.

COSTEL SÂRBU şi CONSTANTIN MĂRUŢOIU

Cromatografie pe strat subţire cu fluorescenţă pe bază de amestec de luminofori

III. Separarea şi detecţia unor 1,4-benzodiazepine

Compuşii separaţi prin cromatografia pe strat subţire (CSS), care absorb în ultraviolet şi a căror emisie nu este în vizibil, pot fi detectaţi (vizualizaţi) utilizînd straturi subţiri, impregnante cu luminofori. În acest caz, stratul subţire devine fluorescent în ultraviolet — culoarea este determinată de luminoforul utilizat — iar compuşii separaţi apar ca spoturi întunecate, de obicei, la 254 nm. Plăcile cele mai populare cu luminofor sînt plăcile gata preparate Merck (Silicagel F_{254}), care conţin ortosilicat de zinc activat cu mangan (fluorescenţă verde la 254 nm).

Sensibilitatea acestei metode depinde, în primul rînd, de absorbtivităţile molare şi de coincidenţa dintre spectrul de excitaţie a luminoforului utilizat şi spectrul de absorbţie a substanţei analizate. Deşi luminoforii utilizaţi în CSS sînt foarte eficienţi pentru detecţia compuşilor separaţi, aceştia oferă o selectivitate redusă pentru că substanţele separate apar necolorate.

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca.
Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

Tamura [1] a sugerat utilizarea straturilor subţiri cu amestec de luminofori pentru a îmbunătăţi selectivitatea detecţiei, deoarece, în felul acesta, există posibilitatea de a vizualiza compuşii ca spoturi colorate.

Într-o altă lucrare, Tamura şi colab. [2] studiază diverşi luminofori şi diferite amestecuri de luminofori cu fluorescenţă aproape albă la 254 nm, care au permis detecţia unor compuşi organici ca spoturi colorate.

Nakamura şi Tamura [3, 4] au utilizat plăci cu amestec de luminofori pe bază de pirofosfat de stronţiu activat cu staniu (fluorescenţă albastră), ortosilicat de zinc activat cu mangan (fluorescenţă verde) şi vanadat de itriu activat de europiu (fluorescenţă roşie) într-un raport procentual de 20:5:1, pentru detecţia unor compuşi organici cu sulf la 254 nm. Aceiaşi autori au folosit tehnica cu amestec de luminofori pentru detecţia calitativă a unor ioni anorganici [5].

Okumura [6] a utilizat sticlă fluorescentă cristalizată parţial, pentru a prepara plăci cu amestec de luminofori pe care a separat şi detectat vitaminele solubile în apă şi unii cationi anorganici. Pentru acest studiu au fost preparate plăci cu amestec de luminofori pe bază de fluorogermanat de magneziu activat cu mangan (fluorescenţă roşie), ortosilicat de zinc activat cu mangan (fluorescenţă verde) şi sulfură de zinc activată cu argint (fluorescenţă albastră) într-un raport procentual de 6:9:2 pentru separarea şi detecţia unor purine [7] şi a unor benzaldehide [8] ca spoturi colorate la 254 nm pe un fond fluorescent aproape alb.

În această lucrare, se compară rezultatele obţinute privind detecţia unor 1,4-benzodiazepine pe plăci cu amestec de luminofori pe bază de fluorogermanat de magneziu, ortosilicat de zinc şi sulfură de zinc, şi de asemenea, plăci cu un amestec nou de luminofori, format din fluorogermanat de magneziu activat cu mangan (fluorescenţă roşie la 254 şi 366 nm), germanat de zinc şi magneziu activat cu mangan (fluorescenţă verde la 254 şi 366 nm) şi sulfură de zinc activată cu argint (fluorescenţă albastră la 254 şi 366 nm), caracterizate printr-o fluorescenţă aproape albă, atît la 254, cît şi la 366 nm.

După separare, 1,4-benzodiazepinele apar colorate diferit la 254 nm, limita de detecţie vizuală fiind de 1 μg/spot.

Partea experimentală

Compuşii diazepam, nitrazepam, medazepam şi clorodiazepoxid realizaţi în ţară au fost dizolvaţi în acetonă.

Oxazepamul s-a dizolvat în cloroform, pentru a prepara soluţii cu o concentraţie de 5 mg/ml. Din aceste soluţii, sau din soluţiile diluate, s-au pipetat volume de 1 sau 2 µl folosind micropipete Brand. Straturile subţiri cu o grosime de 0,5 mm pe plăci de sticlă 20×20 cm s-au preparat utilizînd silicagel R şi un liant pe bază de amidon: agar-agar (1:1), la care s-a adăugat amestecul de luminofori format din fluorogermanat de magneziu activat cu mangan (fluorescenţă roşie la 254 şi 366 nm), germanat de zinc şi magneziu activat cu mangan (fluorescenţă verde la 254 şi 366 nm) şi sulfură de zinc activată cu argint (fluorescenţă albastră la 254 şi 366 nm). Plăcile pe bază de fluorogermanat de magneziu, ortosilicat de zinc şi sulfură de zinc s-au preparat prin adăugarea la pasta de silicagel R şi liant (amidon agar-agar) a indicatorilor în raport de 6:9:2. După ce amestecul a fost omogenizat într-o moară cu bile timp de 45 min, suspensia apoasă obţinută a fost depusă pe plăci de sticlă. Plăcile astfel preparate au fost lăsate să se usuce la temperatura camerei.

Cromatografia s-a realizat într-o cameră de developare normală, prin tehnica ascendentă cu cloroform-acetonă (9:3) [9] pentru o distanţă de 10 cm. Toţi solvenţii au fost obţinuţi în ţară şi s-au folosit fără o purificare prealabilă. Plăcile developate au fost uscate în etuvă şi apoi s-au examinat în ultraviolet, folosind o lampă UV de tip Camag. Rezultatele obţinute privind separarea şi detecţia unor 1,4-benzodiazepine pe cele două tipuri de plăci sînt prezentate în tabelul 1.

Rezultate şi discuţii

Aşa cum se vede din tabelul 1, deşi este dificil să se facă o diferenţiere netă între cele două tipuri de plăci cu amestec de luminofori după culorile obţinute pentru 1,4-benzodiazepinele studiate, totuşi, plăcile pe bază de fluorogermanat de magneziu, germanat de zinc şi magneziu şi sulfură de zinc realizează o distincţie mai clară între culorile obţinute. Limita de detecţie vizuală a fost în ambele cazuri de 1 µg/spot, superioară celei obţinute pe plăci cu un singur luminofor.

Mai mult, plăcile care manifestă fluorescenţă albă, atît la 254, cît şi la 366 nm, lărgesc posibilităţile de detecţie selectivă a compuşilor separaţi prin CSS, astfel încît banda de la 366 nm ar putea fi investigată pentru compuşii care absorb în acest domeniu.

În concluzie, metoda cu amestec de luminofori simplă şi nedestructivă este mai selectivă şi aproape întotdeauna mai sensibilă decît metoda bazată pe plăci cu un singur luminofor.

Tabelul 1

SEPARAREA ŞI DETECŢIA UNOR 1,4-BENZODIAZEPINE PE PLĂCI CU SILICAGEL-R PE BAZĂ DE AMESTEC DE LUMINOFORI, FOLOSIND CA FAZĂ MOBILĂ CLOROFORM: ACETONĂ (9:3, v/v)

Denumirea compusului	hR_f	Culoarea la 254 nm	
		a	*b*
Clordiazepoxid	15	albastră	gri-deschis
Oxazepam	27	violetă	violetă
Nitrazepam	46	verde-albastră	verde
Medazepam	71	neagră	roşie-mov
Diazepam	74	roşu-violet	mov-închis

Obs: *a)* Plăci pe bază de fluorogermanat de magneziu, ortosilicat de zinc şi sulfură de zinc.
b) Plăci pe bază de fluorogermanat de magneziu, germanat de zinc şi magneziu şi sulfură de zinc.

Bibliografie

1. TAMURA, Z., Talanta, **19**, 1972, p. 573.
2. TAMURA, Z., KIM, C., HOSODA, N., TAKITANI, S., SUZUKI, M., SUZUKI, M. şi INOUE, M., Bunseki Kagaku, **19**, 1970, p. 518; Chem. Abstr. **73**, 1970, 41618 h.
3. NAKAMURA, H. şi TAMURA, Z., J. Chromatogr., **96**, 1974, p. 195.
4. NAKAMURA, H. şi TAMURA Z., J. Chromatogr. **96**, 1974, p. 211.
5. NAKAMURA, H. şi TAMURA, Z., Bunseki Kagaku, **22**, 1973, p. 1356; Chem. Abstr., **80**, 1974, 90699 p.
6. OKUMURA, T., J. Chromatogr., **184**, 1980, p. 37.
7. SÂRBU, C., HODIŞAN, T. şi LITEANU C., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 6, 1981, p. 589.
8. SÂRBU, C., NAŞCU, H., HODIŞAN, T. şi LITEANU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 10, 1982, p. 966.
9. HODIŞAN, T., SÂRBU, C. şi NAŞCU H., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 4 1980, p. 383

Intrat în redacţie: 24. I. 1986

brevete

PRODUS DE NEUTRALIZARE ŞI RETANARE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE

Brevet R.S.R. nr. 86402

Produsul, conform invenţiei, este folosit în industria pielăriei. El conţine compuşi sintetizaţi printr-un procedeu simplu şi rapid, care sînt amine şi amide ale acizilor dicarboxilici, obţinute prin reacţia dintre dietanolamină şi acizi dicarboxilici, singure sau în amestec cu agenţii de suprafaţă de tipul alchilarilsulfonatului de dietanolamină şi alchilsulfaţilor de dietanolamină, folosiţi în scopul dispersării acestora.

Procedeul constă în tratarea aminelor şi amidelor prin reacţia dintre anhidridele acizilor dicarboxilici şi dietanolamină, în mediu apos, in raport de 2,05:1 şi 2,2:1.

Prin aplicarea procedeului se obţin următoarele avantaje:

— o neutralizare uniformă a flotei de tăbăcire, care, în cele mai multe cazuri nu necesită alţi agenţi de neutralizare, îndeplinind funcţiile acestora;

— se neutralizează uniform pielea, atît în interior, cît şi la suprafaţă şi se obţin piei de culoare deschisă, cu pori foarte fini şi moliciune accentuată;

— în băile de neutralizare, compuşii respectivi se comportă ca agenţi de retanare;

— sînt compatibili cu tananţii pe bază de crom, realizînd, în acelaşi timp, o epuizare completă a cromului; în acest fel se evită o epuizare ulterioară a apelor cu crom în industria pielăriei.

Dosar nr. 108650
Data înregistrării: 20.09.1982
Data publicării: 28.02.85
Int.Cl.[3]: C14C7/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Săpun „Stela", Bucureşti.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Producția și piața materialelor ceramice

În Japonia, M.I.T.I. și-a propus să promoveze obținerea unor noi materiale ceramice rezistente la coroziune, spre a fi utilizate în domeniul energeticii, la generatoarele de electricitate de la instalațiile de gazeificare a cărbunilor. Sulful și metalele grele, conținute în mod obișnuit de gazul combustibil provenit de la gazeificarea cărbunilor, afectează negativ boilerele și turbogeneratoarele.

Programul elaborat de M.I.T.I. preconizează utilizarea materialelor de tip Si—N, cu care să se placheze metalele convenționale. Pentru început, vor fi realizate instalații de dimensiuni mici, pînă cînd tehnica placării sau a acoperirii metalelor va fi pusă la punct pentru uz industrial.

După aprecierile firmei engleze Industrial Aids Ltd. (I.A.L), piața produselor ceramice a fost de 2 743 t în anul 1985, sau de 167 mil. dolari. Dintre acestea, 83% sînt formate pe bază de Al_2O_3.

Pînă în anul 1990, producția anuală va crește, cu 7—30% ajungînd la 280 mil. dolari.

După surse S.U.A., piața materialelor ceramice rezistente la șoc mecanic și a materialelor compozite de tip ceramic/ceramic va atinge 900 mil. dolari în anul 1990, crescînd cu 11% în următoarea decadă.

Se au în vedere utilizările lor la construcția motoarelor și a schimbătoarelor de căldură, care, împreună, vor avea o pondere de 40% în totalul pieței produselor ceramice în anul 1990. În prezent, principalele utilizări se împart între dispozitive de tăiere și subansamble rezistente la uzură.

În dinamica spectaculoasă preconizată acestor materiale în viitor, intervine ca un factor decisiv rezistența (mecanică, la coroziune etc.) lor în condiții de solicitare severă. Dintre dezavantajele acestor noi materiale, se evidențiază friabilitatea lor, care se încearcă a fi compensată prin reducerea dimensiunilor particulelor materiei prime.

Pe piața mondială, volumul vînzărilor de produse ceramice, specifice tehnologiilor de vîrf, a fost de 2,6 mrd. dolari în anul 1984, din care 90% revin produselor ceramice utilizate în industria electronică. Vînzările mondiale se estimează că vor atinge 5 mrd. dolari în anul 1990 și 15 mrd. dolari în anul 2000.

În S.U.A., firma Diamonite Products oferă tehnologie pentru obținerea produselor ceramice. Procesul tehnologic include faza de prelucrare a pulberii, inclusiv faza de mărunțire, formare a pastei, presare (presare-uscare), injectare în matriță, extrudere sau formare izostatică.

Oferta tehnologică cuprinde și aparatura și metodele de analiză cu raze X a produselor și a semifabricatelor.

Dintre noutăți în producție, se menționează realizările firmei Tokuyama Soda din Japonia, care a realizat, printr-o nouă tehnologie, un material ceramic nou, transparent, pe bază de nitrură de aluminiu.

Noile sortimente oferite de firmă au o conductivitate termică mai mare, transparență, rezistență la șoc, la coroziune, proprietățile electroizolante și rezistența mecanică fiind, de asemenea, foarte bune.

Firma Tokuyama speră să producă 3 mil. unități anual; noul produs le va înlocui pe cele existente, bazate pe oxizi de aluminiu și beriliu.

Japan Chemist 10, nr. 10, 1985, p. 1; Material Engineering, nr. 9, 1985, p. 13; Ceramics Industrial nr. 11, 1985 p. 10. PROMT, dec. 1985, p. 167 și Chemische Industrie, 38, nr. 3, 1986, p. 142.

G.M.

Piața tehnopolimerilor în Europa occidentală

La nivelul anului 1985, structura pieței tehnopolimerilor a fost următoarea:

Polimerul	t	%	mil. lire U.K.	%
TOTAL	181 883	100,0	482,12	100,0
din care:				
Poliamidă	28 000	15,4	35,56	7,4
PBT/PET	20 000	11,0	44,38	9,2
Polifenilenoxid	18 800	10,3	52,26	10,8
Policarbonat	10 500	5,8	29,29	6,1
Alți polimeri	8 883	4,7	67,17	13,9

Pe domenii de utilizare, tehnopolimerii au fost distribuiți astfel:

Domeniul de utilizare	t	%	mil. lire U.K.	%
TOTAL	181 883	100,0	482,12	100,0
din care:				
Industria automobilelor	75 100	41,3	163,65	33.9
Tehnica aviatică	140	0,1	2,83	0,6
Electronica de birou	66 785	36,7	173,07	36,9
Construcții	1 500	0,8	5,38	1,1
Aparate electrocasnice	18 800	10,3	51,65	10,7
Articole de sport	1 000	0,6	2,64	0,6
Alte utilizări	18 500	10,1	77,90	16,2

Producția tehnopolimerilor va crește pînă în anul 1990 cu un ritm de 11% anual, ajungînd la 300 mii t în anul 1990, la care va corespunde o valoare totală de 800 mil. lire sterline.

Chemische Industrie 38, nr. 3, 1986, p. 142.

G.M.

Prognoza producției de polietilenă în Europa occidentală

În viitorii ani, vînzările de polietilenă pe piața țărilor din Europa Occidentală va crește cu un ritm mediu anual de 1—2%, sau în cantități, de la 5,8 mil. t realizate în anul 1984, la 6,2 mil. t prevăzute a se obține în anul 1990.

Capacitatea de producție pentru instalațiile de LLDPE se va situa între 7,5—7,6 mil. t/an.

Prognoza utilizării LDPE și LLDPE pe piața Europei Occidentale, în perioada 1984—1990, mii t:

Utilizarea principală	1984	1990
TOTAL	3 900	4 200
din care LLDPE	317	840
Folii	2 900	3 100
Tehnoformate	360	350
Extrudate	280	350
Cablaje	150	150
Alte utilizări	210	250

În anul 1986, se prevede ca ponderea în totalul producției de polietilenă a LLDPE să fie de 35% în S.U.A., de 30% în Japonia și 15% în Europa Occidentală. În anul 1990, această pondere va ajunge la 50% în S.U.A., 40% în Japonia și 20% în Europa Occidentală, utilizarea principală rămînînd în domeniul foliilor, domeniu care valorifică cel mai bine proprietățile mecano-fizice ale LLDPE.

În ceea ce privește prognoza pieței sortimentului de polietilenă HDPE, volumul vînzărilor repartizat pe principalele tehnici de prelucrare este următorul, în mii t:

Segmentul de piață, după tehnica de prelucrare	1984	1990
TOTAL	1 700	2 000
din care:		
— formare prin suflare	720	800
— injecție	480	520
— extrudere țevi și profile	180	230
— folii	160	230

Principalii producători de polietilenă din Europa Occidentală și capacitatea de producție sînt:

	Capacitatea, mii t/an	Tipul polietilenei		
		LDPE	HDPE	LLDPE
Eni Chem SpA	885	LDPE	HDPE	LLDPE
Neste Oy	620	LDPE	HDPE	LLDPE
BASF AG	615	LDPE	HDPE	LLDPE
Dow Chemical Europe S A	610	LDPE	HDPE	LLDPE
BP Chemicals Ltd.	500	LDPE	HDPE	LLDPE
CdF Chemie SA	490	LDPE	HDPE	LLDPE
Hoechst AG	480	LDPE	HDPE	LLDPE
NV. DSM	480	LDPE	HDPE	LLDPE
Essochem Europe SA	480	LDPE	HDPE	LLDPE
Atochem SA	440	LDPE	HDPE	LLDPE
Alți 10 furnizori	1 910	LDPE	HDPE	LLDPE
TOTAL	7 950	LDPE	HDPE	LLDPE

Se prevede o relativă stabilitate a ierarhiei principalilor producători de polietilenă din țările Europei Occidentale.

Chemische Industrie, 38, nr. 2, 1986, p. 79

G.M.

Structura producției de lacuri și vopsele în S.U.A.

Datele statistice și aprecierile specialiștilor arată că din 18 noi produse elaborate în sectorul cercetare-dezvoltare (C+D), numai 4—5 pot ajunge pe piață.

Procesul inovațional în industria lacurilor și vopselelor este caracterizat prin succesiunea logică a următoarelor activități: generarea ideilor, selecția acestora, definirea conceptului (a sarcinilor pentru sectorul de C+D), elaborarea produsului, caracterizarea produsului sintetizat (date tehnico-economice), estimări pentru piață, planificare economico-financiară, marketing, comercializare.

În anul 1984, piața S.U.A. a lacurilor și vopselelor cu scop decorativ a avut următoarea structură în mil. dolari:

— zugrăveli interioare	1 600
— zugrăveli exterioare	1 100
— vopsirea lemnului	450
— alte utilizări (ca primer etc.)	320
TOTAL	3 470

În același an, utilizările industriale au fost astfel distribuite, în mil. dolari:

— industria auto (autocamioane și autobuze)	750
— conteinere	450
— construcții de mașini, echipamente	350
— mobilier	340
— zugrăveli pentru tavane	250
— instrumentar divers	230
— tîmplărie, cherestea	130
— alte utilizări (transport etc.)	850
TOTAL	3 350

Piața lacurilor și vopselelor pentru utilizări speciale, în S.U.A. a fost următoarea, în mil. dolari:

— întreținerea utilajelor (inclusiv marină)	700
— lacuri și vopsele de medie performanță	240
din care:	
— lacuri și vopsele de înaltă performanță	460
— finisarea automobilelor	500
— condiționate sub formă de aerosoli	170
— utilizări în transport	200
— alte utilizări	180
TOTAL	1 750

Factorii care afectează șansa de reușită comercială a noilor lacuri și vopsele sînt următorii:

Cu influență puternică	Cu influență moderată
Fragmentarea industriei	Capacitatea de producție
Concentrarea producției	Necesarul de capital
Competitivitatea prețurilor	Diversificarea producției
Costurile de reformulare	Creșterea nivelului producției
Costurile de transport	Restricții (represalii) posibile
Costul infrastructurii	Planificarea strategică
Experiența personalului de operare a instalațiilor de producție	Nivelul tehnologiilor la cumpărător
Nivelul tehnic al fabricantului	Acces la informația tehnică
Reglementările guvernamentale	

Primele 10 firme din S.U.A. producătoare de lacuri şi vopsele sînt: Sherwin-Williams, Glidden, P.P.G., De Soto, Benjamin Moore, Insilco, Grow, Valspar, O'Brien, Pratt & Lambert.

Concentrarea producţiei de lacuri şi vopsele pe piaţa S.U.A., luînd în considerare primele 5 firme menţionate şi redînd concentrarea numai prin produsele pe care aceste 5 firme le comercializează în S.U.A., are următoarea structură în procente:

— acoperiri decorative	100
din care:	
— pentru interioare şi exterioare	39
— acoperirea lemnului	35
— produse de finisare	
din care:	
— pentru industria auto	98
— pentru conteinere	80
— maşini şi utilaje, echipamente	50
— industria mobilei	83
— acoperirea tavanelor	60
— acoperiri speciale	
din care:	
— pentru întreţinere mecanică	33
— pentru refinisare auto	95

Timpul estimat de la elaborarea unui nou produs pînă la acceptarea lui industrială (idem pentru tehnologiile din domeniul fabricării sau utilizării lacurilor şi vopselelor) este:

Etapa	Ani
— utilizări decorative	0,8—2,5
— utilizări speciale	1,5—2,8
— produse de finisare	2,0—3,5
— produse de întreţinere	2,5—5

Canalele de distribuţie comercială a lacurilor şi vopselelor sînt redate în următorul tabel:

Sortul	Estimarea ponderii canalelor de distribuţie în totalul vînzărilor (total = 100 %), din care:			
	direct	prin distribuitor	prin contract	cu amănuntul
Acoperiri decorative	5	15	10	70
Finisare produse	80	5	10	5
Utilizări speciale, din care:				
— la întreţinere	60	10	15	15
— la refinisare auto	15	80	—	5

Domeniile de utilizare a lacurilor şi vopselelor, în funcţie de natura tehnologiilor de fabricare a acestora, % din total:

Tipul tehnologiei	Acoperiri decorative	Produse de finisare	Utilizări speciale	Alte utilizări
Pe bază de solvenţi:				
— termorigide de convenţionale	—	26	—	11
— uscare cu aer	28	15	64	30
— lacuri şi dispersii	2	12	7	7
— conţinut ridicat în solide	—	8	6	4
— bifluide cu catalizator	—	10	17	7
Pe bază de apă:				
— emulsii (latex)	70	13	5	34
— dispersii	—	10	—	4
Pe bază de alte principii:				
— pulberi, reticulate UV etc.	—	6	1	3
TOTAL	100	100	100	100

Lacurile şi vopselele destinate utilizării în industrie şi structura pieţei după principalele utilizări (% din totalul lacurilor şi vopselelor comercializate în S.U.A.) în anul 1985, sînt:

Transport (inclusiv refinisare)	9
Conteinere	3
Acoperiri metalice	3
Mobilă	4
Maşini, utilaje şi echipament	4
Pelicule speciale (plastice, hîrtie etc)	3
Întreţinere mecanică	5
Alte utilizări	3
TOTAL	34

Ierarhizarea cantităţii de lacuri şi vopsele destinate utilizări ca acoperiri industriale, după criteriul tipului tehnologiei de fabricaţie a produsului ar fi următoarea:

1. Conţinut redus de substanţă solidă, bază solvent
2. Conţinut ridicat de substanţă solidă, bază solvent
3. Sisteme din 2 componenţi
4. Emulsii
5. Produse solubile în apă
6. Pulberi
7. Produse reticulabile prin iradiere
8. Dispersii neapoase

Evoluţia structurii producţiei de lacuri şi vopsele destinate acoperirilor industriale, în funcţie de tipul tehnologiilor de fabricaţie este oglindită în următorul tabel:

	1983	1984
Produse cu conţinut redus de substanţe solide, pe bază de solvenţi	46	28
Produse cu conţinut ridicat de substanţe solide, sisteme din doi componenţi	24	32
Produse solubile în apă	22	28
Produse reticulabile prin iradiere şi dispersii neapoase	8	12
TOTAL	100	100

Dinamica prognozată a cantităţii de lacuri şi vopsele destinate utilizărilor industriale, în perioada 1984—1990, pe tipuri de tehnologii şi domenii de întrebuinţare este următoarea:

Domeniul de utilizare	Conţinut redus de substanţe solide în solvent	Conţinut ridicat de substanţe solide în solvent	Sisteme bicomponente	Emulsii	Solubile în apă	Pulberi	Reticulabile prin iradiere	TOTAL
Transport	7	20	11	—	6	3	—	97
Conteinere	—	14	1	4	9	—	1	29
Mobilă	—	5	2	6	2	—	2	17
Maşini, utilaje şi echipamente	—	14	1	—	9	3	—	27
Pelicule de bază	1	2	3	4	—	—	2	12
Întreţinere, produse de înaltă performanţă	1	7	8	7	1	1	—	25
Alte domenii	1	7	1	1	4	2	—	16
TOTAL	10	72	27	22	32	9	5	177

Iată ierarhizarea lacurilor şi vopselelor destinate utilizării industriale, după tipul răşinii de bază din constituţia produsului:

1. Acrilice termorigide
2. Acrilice termoplaste
3. Alchidice
4. Epoxidice
5. Lacuri pe bază de uleiuri naturale
6. Fenolice
7. Poliesteri termorigizi
8. Poliesteri termoplastici
9. Poliuretani termorigizi
10. Poliuretani termoplastici
11. Polimeri vinilici
12. Alte tipuri de polimeri

J. Dean: Seven Crucial Steps to a New Product Development", Chemical Week Special Advertising Section, S.U.A., 1985, p. 4

G.M.

Recuperarea sulfului în industrie

Sulful elementar produs la prelucrarea ţiţeiului şi a gazelor naturale a fost, din anii '30, cînd a devenit disponibil comercial, sursa dominantă de sulf.

Pe măsură ce s-au găsit alte surse de sulf, ponderea acestuia în procesul de recuperare a scăzut, fiind în prezent de circa 7% din producţia totală de sulf nativ. Extinderea exploatării ţiţeiului şi a gazului natural între anii 1970—1980, combinată cu cererea de combustibili petrolieri uşori, lipsiţi de sulf, a avut ca rezultat o creştere rapidă a nivelului producţiei de sulf recuperat.

În anul 1984, 68% din sulful recuperat a fost produs din gaz natural, 30% din operaţiile de rafinare, 2% din nisipuri bituminoase, de la fabricarea combustibililor sintetici şi din alte fluxuri secundare cu conţinut de sulf.

Livrările de sulf recuperat au crescut cu 30% din anul 1976, sau cu mai mult de 20 mil. t, în ultimul an. În aceeaşi perioadă, capacitatea de producţie pentru sulful recuperat a crescut cu aproximativ 60%, ajungînd la 48 mil. t/an.

Diferenţa de capacitate se explică prin faptul că întotdeauna se menţine un exces de capacitate, pentru a preveni eventualele fenomene de poluare a mediului. De aceea, indicele de utilizare a capacităţii nu depăşeşte, în general, 40%.

Gazele naturale cu conţinut de sulf (ca H_2S) impun îndepărtarea lui înaintea utilizării sau a livrării pe gazoduct. Constrîngerile pentru protecţia mediului obligă, pe de altă parte, la separarea sulfului din hidrocarburile lichide, gazoase şi solide. Calitatea combustibililor naturali a dus la o polarizare a principalilor producători de sulf nativ. Astfel, Canada, S.U.A., Franţa, R. F. Germania şi Arabia Saudită recuperează circa 97% din sulful conţinut în gazele naturale, în timp ce Europa Occidentală, Japonia şi S.U.A. obţin aproximativ 80% din sulf din petrol.

Modelul mondial al recuperării sulfului este acum în schimbare, Orientul Mijlociu şi U.R.S.S. devenind importanţi furnizori de sulf recuperat.

Producţia mondială de sulf în perioada 1980—1985 a fost următoarea, în mil. t:

	1980	1985
Canada	6,288	5,828
S.U.A.	4,073	5,318
America Latină	0,666	0,694
Europa Occidentală	3,656	3,506
Orientul Mijlociu	0,963	1,695
Japonia	1,151	1,068
U.R.S.S.	1,730	1,910
TOTAL MONDIAL	18,827	20,518

Dezvoltarea capacităților de producție de sulf, mii t/an

	1976/1977	1985/1986	1990/1991
TOTAL MONDIAL	30 408	48 259	58 169
din care:			
— Canada	9 562	11 111	12 129
— S.U.A.	8 033	14 032	14 751
— U.R.S.S.	660	2 690	7 810
— R.F. Germania	1 486	2 141	2 185
— Franța	2 420	2 796	2 796
— Arabia Saudită	10	1 644	1 712
— Japonia	2 839	3 173	3 173

Principalele tendințe în domeniul recuperării sulfului sînt următoarele:

Producția de sulf recuperat din S.U.A. a crescut de la 700 mii t în anul 1970, la 5,3 mil. t în anul 1985, sau, cu circa 25% din totalul mondial. Se așteaptă ca producția să crească cu încă 1 mil. t, pînă la finele acestui deceniu.

Capacitatea totală de sulf recuperat depășește 14 mil. t/an, fiind bazată pe recuperarea sulfului din gazele naturale și din țiței.

Virtual, tot sulful recuperat din Canada, provine din sursa de gaz natural de la Alberta care a fost și prima unitate industrială de separare a sulfului din Canada, în anul 1952. Astăzi, Canada este cea mai mare producătoare de sulf din lume, producția totalizînd aproximativ 6 mil. t în anul 1985.

Nisipurile bituminoase din regiunea Alberta prezintă un potențial însemnat de sulf pentru viitor; firma Syncrude Canada construiește o instalație de 300 mii t/an sulf recuperat bazată pe nisipuri bituminoase, care va fi pusă în funcțiune la finele actualei decade.

Cu rezervele sale de țiței și gaze naturale, Uniunea Sovietică va fi un producător important de sulf în viitor, devenind în anul 1990 principalul furnizor de sulf.

Sînt în derulare 3 proiecte pentru producerea a circa 7 mil. t sulf/an în anul 1990, investițiile fiind amplasate în sudul Uralilor; cel mai important proiect este instalația uriașă de la Astrahan care, bazată pe recuperarea sulfului din gazele naturale, va fi pusă în funcțiune în anul 1987. Proiectul prevede două complexuri, fiecare compus din 4 linii a 2 000 t/zi sulf recuperat.

Producția de sulf din Franța și R. F. Germania bazată pe gaze naturale acoperă aproximativ 75% din totalul producției Europei Occidentale.

În Orientul Mijlociu potențialul vast în sulf al regiunii a permis ca în ultimii ani producția să crească, Arabia Saudită producînd singură peste 1 mil. t în anul 1985. Urmează să intre în funcțiune noi rafinării de petrol în Abu Dhabi și Kuwait, prilej cu care va crește și producția de sulf recuperat.

Sulphur, nr. 184, 1986, p. 12

G.M.

brevete

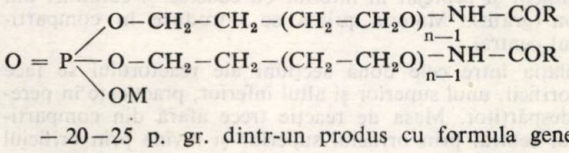
EMOLIENȚI ANTICUTE PE BAZĂ DE N-POLIOXIETILENALCHILAMIDOFOSFAȚI

Brevet R.S.R. nr. 87844

Invenția se referă la emolienți anticute pe bază de N-polioxietilenalchilamidofosfați în amestec cu N-polioxietilenalchilamidă și alchilpolioxietilenglicoleter, cu efecte de emoliere, de protejare contra formării cutelor și a încărcării electrostatice, pentru materiale textile.

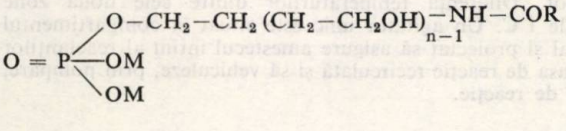
Emolienții conform invenției sînt constituți din:

— 20—25 p. gr. dintr-un compus cu formula generală:



(I)

— 20—25 p. gr. dintr-un produs cu formula generală:



(II)

în care R este un radical alchil cu 12—20 atomi de carbon, $n = 1-30$, M este Na, K, $H_2N-CH_2-CH_2OH$, $NH(CH_2-CHOH)_2$, $N(CH_2CH_2OH)_3$, $R_1-N[(CH_2-CH_2O)_{n_1}H]_2$ în care R_1 este un radical alchil cu 12—20 atomi de carbon, iar $n_1 = 5-25$;

— 10—25 p. gr. dintr-un compus cu formula generală: $R-O-(CH_2-CH_2O)_n H$(III), în care R și n au semnificațiile date

— 35—40 p. gr. apă.

Invenția prezintă avantajul că emolienții anticute pe bază de N-polioxietilenalchilamidofosfați realizează efecte multiple de emoliere și protejare contra formării cutelor, împreună cu un efect antielectrostatic și stabilitate termică la aplicarea pe materiale textile, în condiții de vopsire pînă la 130°C, fără ca materialele să fie supuse unor operații de tratament termic suplimentar.

Dosar nr. 111885
Data înregistrării: 11.08.83
Data publicării: 30.11.85

Int.Cl³.: C07F9/08//C11D1/34
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Detergenți, Timișoara.

• tehnico-științifice

Tehnologia obținerii acidului fosforic

Producerea acidului fosforic prin procedeul umed (prima instalație a fost construită în Canada, în anul 1932) presupune reacția dintre fosfatul tricalcic, conținut în roca fosfatică, cu acidul sulfuric. Ca subprodus, se formează sulfatul de calciu.

Forma cristalină a $CaSO_4$ obținut, evidențiază căi diverse de realizare a reacției industriale. Dintre aceste căi, cea care duce la forma de dihidrat se referă la procedeul în care $CaSO_4$ este asociat cu 2 molecule de apă. Prin modificarea temperaturii de reacție și a concentrației P_2O_5, în masa de reacție se poate obține forma cristalină hemihidrat sau $CaSO_4$, cu 1/2 molecule apă.

Dintre cele două procedee, cel ce duce la obținerea $CaSO_4$ sub formă de dihidrat este cel mai răspîndit.

Fluxul de fabricație a acidului fosforic pe cale umedă este simplu: roca fosfatică reacționează cu H_2SO_4, pentru a da un șlam, care, filtrat apoi, separă o soluție diluată de acid fosforic, iar ca subprodus solid, rămîne $CaSO_4$. Condițiile de reacție sînt astfel stabilite încît să se evite acoperirea rocii fosfatice cu $CaSO_4$, care ar bloca continuarea reacției. De aceea, în general roca este inițial reactată cu acid fosforic reciclat, care convertește fosfatul tricalcic în fosfat monocalcic și reacționează, în continuare, cu acidul sulfuric proaspăt, pentru a da acid fosforic și $CaSO_4$.

Pentru îmbunătățirea condițiilor de filtrare, unde calitatea cristalelor formate în masa de reacție are un rol predominant, reactanții trebuie să fie dispersați uniform și rapid în masa de reacție, și, ca atare, este necesară o bună agitare mecanică și un sistem de răcire eficient, deoarece reacția este exotermă. Impuritățile din rocă provoacă spumarea masei de reacție. La proiectarea reactorului, se ține seama de modalitatea de alimentare cu rocă fosfatică; dacă aceasta este disponibilă sub forma de rocă mărunțită sau ca șlam, vehiculată prin conducte cu ajutorul unui jet de apă.

Diferențele dintre procedeul cu dihidrat și hemihidrat, legate de condițiile de reacție, duc, în final, la grade diferite de eficacitate a recuperării P_2O_5. În procedeul dihidrat, concentrația acidului se situează între 28—32% P_2O_5, iar recuperarea P_2O_5 este de 96—98%. În procedeul cu hemihidrat, pe de altă parte, se obține un acid mai concentrat (40—54% P_2O_5) ceea ce duce la reducerea costurilor operației de concentrare, dar randamentul recuperării P_2O_5 este mai redus, fiind situat între 90—94%.

De reliefat, de asemenea, capacitatea hemihidratului de a se usca fără aport de căldură extern, deoarece el se transformă, în timp, în dihidrat, preluînd în acest caz în structura sa o parte din apa reziduală a procesului de fabricație.

Așa cum $CaSO_4$ poate fi recristalizat dintr-o formă cristalină în cealaltă, randamentul recuperării P_2O_5 poate fi ameliorat dacă hidratul format inițial este recristalizat și astfel se eliberează fosfatul ce se găsește, fizic blocat, în matricea cristalului. Recristalizarea din dihidrat la hemihidrat poate fi realizată în afara instalației, dar recristalizarea din hemihidrat la dihidrat, cu sau fără filtrare și recuperarea acidului într-o etapă intermediară este metoda cea mai uzuală în practica industrială.

Un alt avantaj al procedeului de recristalizare este acela că se obține ca subprodus $CaSO_4$ curat, care poate fi folosit ca atare, ca substituent al gipsului natural.

Dintre procedeele comercializate pe plan mondial, mai importante sînt următoarele:

Phône-Poulenc Peste 70 de instalații au fost realizate în toată lumea după procedeul dihidrat al firmei Rhône-Poulenc. Acest procedeu cunoaște, în prezent, două variante tehnologice: procedeul convențional, care utilizează un singur vas de reacție, și procedeul Diplo, cu două reactoare, proiectate de firma UCEGO.

Reactorul este un vas cilindric, necompartimentat în interior, realizat din oțel sau beton și protejat cu cauciuc și cărămizi din carbon. Agitarea și circulația în interiorul reactorului se asigură cu un agitator axial, care asigură ca întreaga cantitate de șlam să fie reciclată la fiecare 25 s, rata de recirculare fiind de 430:1.

Răcirea acestui tip de reactor este asigurată prin dirijarea unui flux de aer pe suprafața masei de reacție, iar înaintea descărcării aerului de răcire în atmosferă acesta se spală într-un scruber. Cantitatea de aer necesar răcirii prin contact direct se menține la minimum, deoarece răcirea se face la nivelul aer/picătură de reactant. Se calculează sistemul de răcire astfel ca întreg volumul masei de reacție să treacă prin zona de răcire la fiecare 8—10 min. Temperatura gazului care părăsește reactorul este cu 10—12°C mai scăzută decît a masei de reacție.

Roca este alimentată în zona cu cea mai mare turbulență, și anume, lîngă axul agitatorului; o șicană amplasată în zonă împiedică roca să fie antrenată de curentul de gaze de răcire.

Acidul sulfuric se introduce în reactor prin intermediul unui disc rotativ, pentru a fi evitate supraconcentrările locale de H_2SO_4. Nivelul masei de reacție se controlează printr-un preaplin.

Varianta tehnologică cu două reactoare a fost elaborată pentru roca fosfatică mai puțin reactivă; ele au aceleași caracteristici ca și cele ale reactorului simplu.

Cînd materia primă este formată dintr-o rocă de calitate, se poate, prin procedeul Diplo, să se obțină randament ridicat de extracție a P_2O_5 și o concentrație a acidului de 30—35%, față de 26—32%, cît înregistrează procedeul convențional. După reacție, conținutul reactorului este filtrat pe filtre tip UCEGO, după ce concentrația acidului a atins 40—54% P_2O_5 într-un evaporator cu o singură treaptă și circulație forțată sub vacuum.

În cazul procedeului Rhône-Poulenc, randamentul de extracție al P_2O_5 este de 95—98%, depinzînd de calitatea rocii. Energia necesară reacției și fazei de filtrare este de 70 kWh, iar capacitatea unei linii singulare de reacție (un reactor și un filtru) este de 1250 t P_2O_5/zi.

SIAPE Procedeul firmei Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais (SIAPE) din Tunisia este, ca la Rhône-Poulenc, un procedeu ce folosește tehnica dihidrat. Există, în acest procedeu, un singur reactor, dar întrucîtva diferit față de cel al firmei Rhône-Poulenc. Procedeul a fost elaborat cu scopul de a se folosi roca de calitate inferioară de la Gafsa (Tunisia), proiectul actual derivînd de la un proces multireactor elaborat în anul 1952.

În tehnologia firmei SIAPE, reactorul este unic, de formă cilindrică, divizat într-un compartiment circular central și un altul inelar, exterior. Reactorul este, în general, realizat din ciment și protejat în interior cu cauciuc și cărămizi din carbon (grafit). Materia primă se introduce în compartimentul central.

Circulația între cele două secțiuni ale reactorului se face prin orificii, unul superior și altul inferior, practicate în peretele despărțitor. Masa de reacție trece afară din compartimentul central prin orificiul superior și revine prin orificiul inferior. Diferența temperaturilor dintre cele două zone este de 1°C. Un agitator unic este situat în compartimentul central și proiectat să asigure amestecul intim al reactanților cu masa de reacție recirculată și să vehiculeze, prin pompare, masa de reacție.

În spațiul inelar exterior sînt montate 7 agitatoare, fiecare cu două seturi de palete drepte. Paletele superioare sînt pe jumătate imersate în masa de reacție și au rolul de a distruge spuma formată și de a asigura contactul prin dispersare al masei de reacție cu aerul de răcire de la suprafața reactorului. Paletele inferioare sînt mai mici în diametru și au scopul de a menține $CaSO_4$ în suspensie.

Consumul de energie în aceste condiții de circulație internă intensă este de 0,9 kWh/m³ de masă de reacție.

IPROCHIM. Procedeul cu dihidrat elaborat de IPROCHIM — România este caracterizat prin particularitatea proiectului reactorului. Un singur reactor circular este utilizat în proces; este separat în interior în două compartimente printr-un perete sinusoidal și, la nevoie, în cel de-al treilea, care devine o cameră de preamestec.

Fiecare secțiune este agitată individual cu unul sau mai multe agitatoare. Dacă un preamestecător este prevăzut în proiect, masa de reacție (compusă, în special, din rocă fosfatică și reciclu) circulă prin orificiul inferior al acestei camere, către compartimentul de reacție. Eventual, masa de reacție trece, prin orificiul superior din peretele camerei sinusoidale, în camera finală, unde cristalizarea sulfatului de calciu este completă.

Răcirea masei de reacție se face atît cu aer, cît și cu vacuum. Filtrarea șlamului poate fi efectuată în afara reactorului cu o varietate de filtre; acidul diluat obținut este concentrat la 52—54% P_2O_5 în utilaje cu una sau două trepte.

Prin procedeul IPROCHIM, poate fi tratată o gamă largă de calități de roci fosfatice, inclusiv cele cu conținut redus de P_2O_5 și cu un nivel ridicat al impurităților, ca R_2O_3, MgO sau clor.

Consumul de energie electrică este de 63 kWh/t de P_2O_5. Pentru o rocă fosfatică cu un raport CaO/P_2O_5 de 1,53—1,59, se consumă 1,45 t H_2SO_4 (100%) și se obține 1 t acid fosforic (H_3PO_4), cu conținut de 52—54% P_2O_5.

Gulf Design (Badger). În procedeul cu dihidrat dezvoltat de firma Gulf Design Div., din S.U.A., reactorul este, de asemenea, principalul utilaj al procesului. Reactorul izoterm folosit în acest caz a fost proiectat de către firma Swenson, care are o experiență considerabilă în tehnica cristalizării și care a urmărit condițiile pentru atingerea optimumului în creșterea cristalelor de dihidrat. Un agitator unic și un răcitor asigură circulația rapidă a reactanților și dispersarea lor în masa de reacție. Gradientul de temperatură în reactor este situat sub 1°F.

Solicitarea mare a instalației de vacuum se explică prin cantitatea de CO_2 rezultat din descompunerea rocii. Ejectoare de tip original, cu abur, au fost folosite în sistemul cu vacuum, dar, din cauza creșterii prețului aburului, aceste ejectoare se înlocuiesc, în prezent, cu pompe de vacuum.

Tipologia rocilor fosfatice utilizate în proces (măcinată, calcinată sau nu etc.) variază între 64—75% substanță utilă; randamentul de recuperare depășește 96%.

Primul reactor comercial a fost conceput pentru a produce 564 t P_2O_5/zi; ulterior capacitatea a crescut la 720 t/zi. Cel mai mare reactor proiectat asigură prelucrarea rocii pentru a se obține 1 200 t P_2O_5/zi.

Energia necesară reactorului este de 11,4 kWh/t de P_2O_5.

Jacobs Engineering. Așa cum s-a menționat anterior, primul procedeu modern de obținere a acidului fosforic a fost aplicat în anul 1932 în Canada de către firma Deer Oliver, procedeul denumindu-se Dorrco Strong Acid. Ulterior, firma Jacobs Engineering Group Inc., din S.U.A., a achiziționat tehnologia Dorrco, în anul 1974, și pe baza lui a construit mai multe instalații industriale pe care le-a perfecționat. Astfel, procedeul Jacob D-II, ultimul proiectat, a fost realizat industrial în anul 1982, în Florida, S.U.A., instalația producînd 1 600 t P_2O_5/zi. Randamentul de extracție a P_2O_5 este ridicat, $CaSO_4$ obținut rezultă sub formă de dihidrat, acidul fosforic are concentrația de 29%, exprimată în P_2O_5; roca folosită ca materie primă este măcinată pînă la o finețe de 15% pe sita de 35 mesh.

Reactorul inelar al procedeului Jacobs D-II permite ca roca fosfatică și acidul sulfuric să fie alimentate în mai multe puncte ale reactorului. Agitatoare multiple sînt instalate în reactor ca și un răcitor cu flux de aer. Reciclarea masei de reacție în reactor se realizează printr-o combinare a pompelor de circulație și a agitatorului. Sistemul acesta dă posibilitatea unui control mai ușor al formării sulfatului, o creștere mai bună a cristalelor și o rată mai redusă de nucleiere, la un timp de reținere de 2—2,5 h a reactanților.

Reactorul este cu 25—40% mai mic față de celelalte reactoare luate în comparație și este capabil să funcționeze cu rocă de calitate inferioară, rocă alimentată ca șlam umed și rocă cu conținut ridicat de substanțe organice.

Reactorul nou, Jacobs D-II, pus în funcțiune în anul 1985 are proiectată o nouă configurație a părții inferioare, un răcitor cu vacuum. Scopul acestei modificări este de a crește randamentul recuperării P_2O_5 și o eficiență energetică mai ridicată.

Procedeul asigură obținerea dihidratului convențional, dar permite operarea astfel încît să se obțină și $CaSO_4$ hemihidrat. În acest ultim caz acidul fosforic rezultat are o concentrație de 37—42% exprimată în P_2O_5.

Occidental. Cînd și-a extins capacitatea de producție pentru obținerea de fosfați, firma Occidental Chemical Co., a studiat procedeele existente și pe baza acestora și-a elaborat un procedeu propriu cu hemihidrat (procedeul Oxy Hemihydrate), care s-a testat primă oară pe o instalație cu o capacitate unitară de 330 t/zi apoi, în anul 1979, într-o instalație cu capacitatea de 1 300 t/P_2O_5/zi.

De atunci, fără a modifica procedeul de bază, cu experiența acumulată, firma a proiectat capacități mai mari de 1 800 t P_2O_5/zi. În procedeul propus, fluxul tehnologic include 3 vase: rezervorul de șlam, dizolvatorul și cristalizatorul. Roca fosfatică umedă (sub formă de suspensie apoasă) este inițial amestecată cu acid recirculat într-un interval de timp suficient de mare pentru a permite degajarea CO_2. Șlamul încă reactiv ce conține fosfat monocalcic trece în dizolvator, unde se adaugă și reciclu de la cristalizator, cu scopul de a completa reacția pe baza ionilor sulfat.

Reactorul este de tip tubular, prevăzut cu un singur agitator axial, folosit ca dizolvator, în care șlamul de rocă curge prin tuburi, de-alungul pereților vasului. Timpul de reacție este de aprox. 1 min, temperatura ajungînd la 95°C. De la partea inferioară a dizolvatorului, șlamul este pompat în cristalizator, care este prevăzut cu un agitator axial. În această fază, se adaugă H_2SO_4, pentru a rezulta acid fosforic și $CaSO_4$ hemihidrat: se introduce, de asemenea, un agent de nucleiere. Instalație de cristalizare este menținută sub vacuum, prin intermediul căruia se reglează temperatura.

Printre îmbunătățirile aduse reactorului se menționează schimbarea dispunerii conductelor interioare și modificarea sparge-valurilor.

Randamentul recuperării P_2O_5 a fost majorat de la 92,85% cît se înregistra în anul 1983, la 94,17% în anul 1985. Consumul de energie electrică a scăzut, ajungînd în prezent la 55,9 kWh/t. Acidul fosforic, cu concentrația de 38—42% se separă după ce șlamul a fost separat prin filtrare.

Nissan Chemical Industries. Firma Nissan Chemical Industries din Japonia, oferă o gamă largă de procedee de fabricare a acidului fosforic; un procedeu hemihidrat-dihidrat, prin care se obține acid slab (procedeul H), un procedeu hemihidrat-dihidrat care duce la obținerea unui acid concentrat (procedeul C) și un procedeu convențional, tip dihidrat (procedeul D).

Specific procedeelor firmei Nissan este includerea în schema tehnologică a unor reactoare cu agitare, montate în serie, ca și vasele de cristalizare de altfel. În procedeul H, de exemplu, care este cel mai răspîndit procedeu comercializat de Nissan, se utilizează un preamestecător, unul sau mai multe reactoare și două sau mai multe cristalizatoare.

Roca fosfatică, acidul sulfuric și recirculatul (acidul fosforic diluat) sînt combinate în preamestecător și reacționează complet în reactor, ducînd la formarea acidului fosforic și a $CaSO_4$ hemihidratului.

Cristalizatoarele sînt alimentate prin preaplinul din reactor, iar procesul este controlat prin constanța parametrilor tehnologici, astfel ca hemihidratul să recristalizeze, dînd dihidrat. Obișnuit, se recurge la aerul de răcire la faza de cristalizare.

Procedeul H este capabil să funcționeze cu rocă brută sau sub formă de șlam. Poate fi folosită și roca cu conținut redus de substanță activă (63—64% fosfat brut). Cristalizarea finală este opțională urmărindu-se reducerea cantității de H_2SO_4 liber din produsul finit.

O concentrație de 30% P_2O_5 a acidului fosforic este obținută, în mod normal, cu un randament de extracție de 98%.

În procedeul C, se obține același randament, dar concentrația acidului crește la 40—50% P_2O_5 și chiar 50—54% P_2O_5. Nu este folosit, în acest procedeu, vas de preamestecare; amestecarea și reacția se petrec în același utilaj (două reactoare în serie) pentru a rezulta, în final, cristale de hemihidrat. Acidul concentrat este apoi recuperat prin filtrare, după ce cristalele de hemihidrat sînt alimentate în rezervorul de hidratare unde se adaugă, în continuare, acid sulfuric concentrat. Parametrii procesului sînt astfel reglați încît se realizează transformarea hemihidratului în dihidrat.

În sfîrșit, procedeul convențional hemihidrat este compus, în principiu, din jumătatea utilajelor ce compun procedeul C. Reacția se petrece în rezervoare cu agitator răcite cu aer sau vacuum. Evident, procedeul este mai puțin scump decît procedeul C, la o concentrație similară a acidului. Dar randamentul de extracție al P_2O_5 este mai scăzut, concentrația tipică situîndu-se în jurul valorii de 94%.

NKK/Lummus. Ca urmare a colaborării dintre Lummus Crest Inc. din S.U.A. și Nippon Kokan Kabushiki Kaisha (NKK) din Japonia, au fost dezvoltate 3 procedee de obținere a acidului fosforic: NKK-Lummus hemihidrat, NKK hemihidrat — dihidrat și NKK-Lummus combinat. Aceste procedee corespund tehnologiilor originale Nissan hemihidrat, Nissan-H și procedeului Nissan-C.

Ca schemă tehnologică, procedeele NKK-Lummus și Nissan sînt similare, diferă însă unele detalii. Astfel, procedeul NKK-Lummus, de exemplu, poate fi definit ca un procedeu cu un sistem de vase (utilaje) multiple, în timp ce procedeul Nissan inițial, folosește un singur reactor multicompartimentat. Primul compartiment acționează ca un preamestecător pentru descompunerea rocii, iar compartimentul final asigură stabilizarea masei de reacție (reacție avansată), sau poate acționa ca rezervor de alimentare a fazei de filtrare. Randamentele de extracție a P_2O_5 și concentrația acidului rezultat sînt similare altor procedee comerciale. În procedeul cu hemihidrat, acidul are concentrația de 40—42% P_2O_5 la un randament de extracție de circa 95%. În procedeul cu hemihidrat — dihidrat, randamentul ajunge la 98% P_2O_5 și o concentrație a acidului de 28—32%, în timp ce în procedeul combinat (Combination) recuperarea P_2O_5 se situează la 98—99% la o concentrație a acidului de 40—42%.

Norsk Hydro Fertilizers. Ca urmare a cercetărilor începute în anii '60, o instalație utilizînd procedeul hemihidrat, proiectată de firma Norsk Hydro Fertilizers (fostă firma Fisons Fertilizers) a fost pusă în funcțiune în 1970 și perfecționată ulterior, prin adăugarea unei trepte de recristalizare, pentru creșterea randamentului de extracție a P_2O_5. Recent, Norsk Hydro Fertilizers a reputat un succes deosebit prin modernizarea instalațiilor, care, fiind proiectate să obțină $CaSO_4$ dihidrat, au fost transformate să poată funcționa la $CaSO_4$ hemihidrat.

În procedeul hemihidrat (HH), sistemul de reacție cuprinde trei reactoare separate. Roca fosfatică (mărunțită astfel ca 100% să treacă prin sita cu granulația de 1,6 mm) este alimentată în primul dintre reactoare. Acidul fosforic reciclat și acidul sulfuric concentrat sînt introduse în cel de-al doilea reactor, cu scopul menținerii nivelului concentrației de SO_4^{2-}. Șlamul din primul reactor trece prin preaplin în cel de-al doilea reactor, fiind reciclat, via răcitor, în primul reactor; temperatura se menține în ambele reactoare la circa 98°C. Returul din faza de răcire este reglat, ca debit, pentru a se menține constant raportul CaO/SO_4^{2-}; orice exces de șlam este returnat în cel de-al doilea reactor. Șlamul trece prin preaplin, din cel de-al doilea reactor în cel de-al treilea reactor, care funcționează ca vas de alimentare a fazei de filtrare. Primul reactor, prevăzut cu agitator, trebuie să asigure o circulație eficientă a masei de reacție.

În procedeul HH, este prevăzută o fază de filtrare postreacție

În procedeul în două trepte — hemihidrat (HDH), reziduul de la filtrare (turta) este alimentat în primul reactor (prevăzut cu agitator), unde se adaugă și acid sulfuric la temperatura de 50—60°C, cînd hemihidratul este convertit în dihidrat. Temperatura prescrisă în această fază este controlată prin răcire cu aer. După transformare, șlamul este încă o dată filtrat.

Prin procedeul descris, se poate obține un acid cu o concentrație de 40—50% P_2O_5 pornind de la o rocă cu conținut de 15% apă. Pentru o rocă tipică din Iordania, Florida, S.U.A. sau Maroc, randamentul de recuperare este de 94% în procedeul HH și 98% în procedeul HDH.

Consumul de energie electrică pentru 1 t de P_2O_5 este de 100 kWh la procedeul HH și 110 kWh la procedeul HDH.

Prayon. Procedeul firmei Prayon-Belgia de obținere a acidului fosforic prin tehnica dihidrat a fost perfecționat continuu, ajungîndu-se la varianta Mark IV. Instalația cuprinde un reactor multicompartimentat, fiecare compartiment fiind agitat independent; răcirea se face cu aer.

Agitatoarele sînt astfel proiectate încît asigură 3 circuite distincte ale masei de reacție (șlamului); un circuit orizontal, ce realizează un transfer rapid al masei de reacție în interiorul compartimentului, un flux vertical al fluidului în fiecare compartiment (pentru dispersarea materiei prime) și un flux de răcire.

Împreună cu firma Central Glass Co. din Japonia, Prayon și-a valorificat experiența în domeniul hemihidratului și a dezvoltat procedeul în două trepte Central-Prayon, în care are loc reacția după tipul dihidrat, filtrarea dihidratului, transformarea cristalelor în hemihidrat și în final faza de filtrare.

Pornind de la cele două sisteme, Prayon și-a dezvoltat, în continuare, 2 tipuri de procese, ce au ca obiectiv obținerea unei flexibilități maxime a fabricației acidului fosforic.

În tipul I de procese, sînt incluse 3 procedee, reacția inițială petrecîndu-se după mecanismul dihidrat. Tipul I de procese include următoarele procedee: procedeul cu dihidrat Mark IV al firmei Prayon (DPP), procedeul cu dihidrat-hemihidrat Central-Prayon (CPP), și un procedeu dublu dihidrat Prayon (DDPP), ce se desfășoară în două instalații, amîndouă funcționînd după mecanism dihidrat cu o fază de filtrare intercalată între ele. Se obține, în acest ultim procedeu, un acid mai concentrat, cu o reducere relativ mică a randamentului de reacție.

În cel de-al doilea tip de proces, sînt încorporate 4 procedee, toate avînd mecanism de reacție cu hemihidrat, ca primă fază; PH II este un procedeu standard cu obținerea hemihidratului. Un randament ridicat de recuperare a P_2O_5 poate fi obținut recurgîndu-se la procedeul cu 2 faze hemihidrat,

similar procedeului DDPP și cu o fază de filtrare între cele două reactoare (procedeul PH 12).

Un randament de extracție mai ridicat decît 98% poate fi atins dacă reacția cu $CaSO_4$ hemihidrat este înlocuită cu o reacție cu dihidrat și o filtrare intermediară, ca în procedeul PH 2.

Tipul final de proces, PH 3 este aproximativ similar cu procedeul PH 2, dar avînd, suplimentar față de acesta, o a treia fază (reacție hemihidrat), amplasată după faza de dihidrat, dar situată înainte de filtrarea finală. În acest fel, se îmbunătățește randamentul de extracție al P_2O_5 și se obține, ca subprodus, gips uscat.

Performanțele procedeelor sînt următoarele:

	Concentrația acidului, P_2O_5 %	Randamentul de extracție al P_2O_5, %
DPP (Mark IV)	28—30	96—97
DDPP	35—38	95—96
CPP	35—38	98—99
PH 11	43—45	92—94
PH 12	43—45	95—96
PH 2	43—45	peste 98
PH 3	42—44	peste 99

Phosph. & Potass, 143, 1986, p. 25.

G.M.

Îngrășăminte NPK Mg

Multe țări au zăcăminte de calitate inferioară, care pot fi exploatate economic dacă prelucrarea se poate face în apropierea zăcămîntului. În Kazahstan, U.R.S.S., au fost descoperite un zăcămînt de fosforită de calitate inferioară și, în apropierea lui, un zăcămînt de polihalit (un minereu de potasiu — magneziu). Prin utilizarea ionilor de sulfat prezenți în polihalit și acidulare cu acid azotic s-a eliminat necesitatea acidului sulfuric. În vederea utilizării acestor minereuri la fabricarea îngrășămintelor NPK Mg s-a pus la punct un procedeu care constă în descompunerea minereului de fosfat și de polihalit cu acid azotic conform reacțiilor: $Ca_5F(PO_4)_3 + 10HNO_3 + 2{,}5\ (K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O) \rightarrow KNO_3 + 2{,}5\ Mg(NO_3)_2 + 3H_3PO_4 + HF + 10\ CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$. Apoi se neutralizează soluția rezultată cu amoniac, pentru a se obține un îngrășămînt NPK Mg cu un raport $N—P_2O_5—K_2O—Mg$ de 1—1—1—0,5, care este cel mai favorabil pentru creșterea plantelor.

Acest îngrășămînt se obține printr-o prelucrare integrată a minereului de polihalit și a fosforitelor. Acidularea cu acid azotic a fiecărui material se face în reactoare separate. Procedeul permite o extracție maximă a componenților principali (K_2O, MgO, P_2O_5) din materia primă, utilizîndu-se suficient acid azotic pentru a se asigura o extracție completă a acidului prezent în fosfatul brut. Calciul extras este apoi legat ca ghips, prin reacția sa cu ionii sulfați din polihalit; pentru o reacție completă, trebuie să se utilizeze o cantitate suficientă de polihalit.

Acidul azotic liber (50—55% HNO_3) necesar pentru descompunerea fosforitelor este adăugat în proporție de 90% din cantitatea stoichiometrică necesară pentru a lega CaO. Un randament de extracție mare se obține prin reciclarea soluției de proces, care conține acid azotic în formă de azotați de potasiu și magneziu. Concentrația optimă de acid azotic pentru tratarea polihalitului (10,5—14,5 HNO_3) este obținută prin reciclarea apei utilizate la spălarea fosfoghipsului, precum și prin adăugarea unei părți din soluția de proces. Descompunerea polihalitului la 60°C durează aproximativ 120 min, în timp ce descompunerea fosforitelor la 50—60°C durează 90—120 min. Cele două soluții de acid azotic obținute după decompunere sînt amestecate și sînt menținute o scurtă perioadă la 50—60°C și apoi agitate timp de 120 min, pentru a precipita ghipsul. În final, fazele lichidă și solidă sînt separate prin filtrare, iar reziduul, care constă din fosfoghips și materiale insolubile, este spălat, și apa de spălare este reciclată la faza de descompunere a polihalitului. Astfel se recuperează 98% din P_2O_5, 97% din K_2O și 97% din MgO. O parte din filtrat este trimisă la o instalație de amonizare. Restul de filtrat este reciclat pentru a ajuta descompunerea polihalitului și a fosforitelor. Amonizarea are loc în două trepte și aproape tot fierul și majoritatea aluminiului sînt precipitate. Amonizarea în continuare la $pH = 4{,}25$ duce la precipitarea trihidratului de difosfat de magneziu. Numărul de forme solubile în apă de P_2O_5 și MgO din reziduu este mai mare la $pH = 2{,}0—2{,}1$ în timp ce pentru K_2O sînt la $pH = 3{,}0—3{,}1$. Astfel amonizarea este făcută la $pH = 3{,}3—3{,}5$. Prin uscare se obține un îngrășămînt solid NPK Mg fără clor, cu un raport $N—P_2O_5—K_2O—MgO$ de 1—1—1,2—0,78. Conținutul total de substanțe nutritive (material uscat) este de 52—55% cu aproximativ 54—55% din P_2O_5 total în formă solubilă în apă.

Phosphorus and Potassium nr. 242, mar.-apr. 1986, p. 32.

L.B.

Proteine slab colorate pentru băuturi nutritive

Soluțiile de hidroxid de sodiu solubilizează complet proteinele vegetale, dar extractul este colorat puternic. Cu ajutorul hidroxidului de calciu se pot obține proteine slab colorate, care pot fi utilizate pentru băuturi nutritive.

Raportul hidroxid de calciu/făină de soia sau floarea-soarelui trebuie să fie de 10:1 și astfel se obține o solubilitate de 98% și, respectiv, de 55%. Două extracții succesive cu $Ca(OH)_2$ și apoi cu apă în același raport față de făină face să crească solubilitatea proteinelor de soia la 99%, iar a celor de floarea-soarelui, la 64%. Precipitarea izoelectrică a proteinelor produce extracte ușor colorate și cu un conținut îmbunătățit de aminoacizi.

Grasas Y Aceites nr. 1 ian.-febr. 1986, p. 8 L.B.

Grăsimi naturale recondiționate și derivații lor — surse de combustibil

Se arată proprietățile fizice ale amestecurilor binare de combustibil diesel și uleiuri vegetale brute (uleiuri de floarea-soarelui, soia, bumbac, măsline). Procentele de uleiuri vegetale sînt cuprinse între 3 și 50%. Este dată, de asemenea, relația dintre viscozitatea cinematică (ν) a acestor amestecuri și temperatura absolută (T):

$$\ln[(\nu - a)/(\nu_{40} - a)] = E\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{313{,}2}\right]\Big/R$$

unde R este constanta gazului perfect, E — energia de activare a curgerii vîscoase și ν_{40} — viscozitate cinematică la 40°C. Cantitatea „a/ν_{40}", cu valori între 0,18 și 0,25, nu depinde de caracteristicile componenților amestecului, nici de concentrația lor. Parametrii ν_{40} și E cresc cînd crește procentul de amestecuri de uleiuri vegetale.

Grasas Y. Aceites nr. 1. ian.-febr. 1986, p. 39 L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Bangladesh Chemical Industries Corp. a dat recent în funcțiune o nouă instalație pentru fabricarea ureei, cu o capacitate de 46 000 t/an N, la Ghorashal, în apropiere de Dacca. Este prima instalație din țară construită cu asistența R. P. Chineze și prin darea ei în funcțiune capacitatea de la Ghorashal se va ridica la 218 000 t/an N uree.

Fertilizer Internațional nr. 224, apr. 1986,p. 20

L.B.

În R. P. Chineză, la Luzhon, societatea Tecnimont va reamenaja instalația de producere a ureei, care va utiliza procedeul Montedison I D R (Isobaric double reeycle), ceea ce va duce la mărirea capacității de la 500 la 750 t/zi și la reducerea în același timp a consumului de energie.

Fertilizer International nr. 224, apr. 1986, p. 20

L.B.

Societatea CdF Chemie din Franța va construi la Sharjah, Emiratele Arabe Unite, un complex care va produce 366 000 t/an N amoniac și 266 000 t/an N uree. Investițiile necesare acestui complex sînt de aproximativ 350 mil. dolari.

Nitrogen nr. 160, mar.-apr. 1986, p. 15

L.B.

Societatea N—Ren International și societățile argentiniene Pescamona și Reva Groups au încheiat un contract pentru construirea unui complex de azot în provincia Neuquen din Argentina. Lucrările vor dura aproximativ doi ani, necesitînd investiții de 75 mil. dolari pentru construirea unei instalații de amoniac, cu o capacitate de 200 t/zi, și a unei instalații de uree, cu o capacitate de 300 t/zi uree.

Fertilizer International nr. 225, mai 1986, p. 6

L.B.

Conform comunicărilor departamentului de îngrășăminte al Ministerului Agriculturii din India, producția îngrășămintelor cu azot și a celor cu fosfor este prevăzută să crească în anul 1985/1986 cu 8,8% și, respectiv, cu 4,3%, față de anul 1984/1985. Producția de azot este estimată la un total de 4,164 mil. t N, față de 3,917 mil. t în 1984/1985. Producția de fosfați va ajunge la 1,4 mil. t P_2O_5, în comparație cu 1,264 mil. t P_2O_5 în 1984/1985.

Fertilizer International nr. 227, ian. 1986, p. 7.

L.B.

În Brazilia, Societatea Petrofertil a planificat construirea unei instalații pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 165 000 t/an P_2O_5, la Anitapalis. Costul proiectului este estimat la 230 mil. dolari. Instalația va fi situată în apropierea unui zăcămînt de roca fosfatică.

Phosphorus and Potassium nr. 143, mai-iun. 1986, p. 12

L.B.

Două instalații de acid fosforic, cu o capacitate de 165 000 t/an P_2O_5, ale Societății Office Cherifien des Phosphates (OCP) din Maroc, au intrat în producție. Patru din cele șase rămase vor fi terminate la sfîrșitul acestui an, iar ultimele două vor intra în funcțiune în anul 1987. Complexul de la Jorf Lasfar va consuma 4,5 mil. t rocă fosfatică anual. S-au construit 4 instalații de granulare, care vor produce DAP și fosfat sulfat de amoniu.

Phosphorus and Potassium nr. 143, mai-iun. 1986, p. 13.

L.B.

Societatea spaniolă Incro SA a încheiat un contract cu Societatea Gubre Fabrikalari TAS pentru reamenajarea instalației de îngrășăminte de la Yarminea — Turcia, care produce îngrășăminte NP și NPK. Scopul reamenajării constă în reducerea consumului de energie, introducînd procedeul Cros, și în mărirea capacității de producție cu aproximativ 20—30%.

Phosphorus and Potassium nr. 143, mai-iun. 1986, 0p. 13

L.B.

În Olanda, Societatea Esso Chemie BV va da în funcțiune trei instalații de recuperare a sulfului la Rafinăria de țiței de la Rotterdam. Ele vor avea o capacitate de aproximativ 45 000 t/an S, fiecare utilizînd ca materie primă gaz de rafinărie.

Sulphur nr. 184, mai-iun. 1986, p. 11

L.B.

Societatea Chevron a planificat punerea în funcțiune în acest an a unei instalații pentru fabricarea acidului sulfuric la instalația de DAP de la Rock Springs, Wyomiag. Instalația va utiliza un procedeu cu dublu contact, va fi proiectată de societatea Lurgi GmbH din R. F. Germania și va fi construită de societatea Bagder Company Inc. din S.U.A.

Sulphur nr. 189, mai-iun. 1986, p. 11

L.B.

Complexul de îngrășăminte Lazaro Cardenas al Societății Fertilizer din Mexic va ajunge să producă la întreaga capacitate în cursul acestui an. Acesta include instalații de producere a acidului sulfuric, cu o capacitate de 1,3 mil. t/an, necesitînd 450 000 t/an sulf. Se va utiliza procedeul cu dublu contact și instalația va fi echipată și cu o tehnologie de cogenerare a energiei.

Sulphur nr. 184, mai iun. 1986,

L.B.

Societatea L and K Fertilizers Ltd. din Marea Britanie va investi pînă la 1 mil. lire în constructia unei fabrici pentru producerea îngrășămintelor NPK și a unei unități de ambalare, la Sharpness. Noua fabrică va avea o capacitate de 120 000 t/an îngrășăminte NPK și va intra în producție în acest an.

Phorphorus and Potassium nr. 142, mart.-apr. 1986 p 20

L.B.

În Spania, Societatea Fosforo Espanol studiază posibilitatea utilizării excesului de abur la complexul său de la Huelva pentru producerea electricității. Investiția necesară va fi de 850 mil. pesetas. S-a considerat și o utilizare alternativă a aburului pentru concentrarea acidului superfosforic produs la acest complex. Complexul Huelva are capacitatea de a produce 300 000 t/an MAP, 150 000 t/an DAP, 400 000 t/an P_2O_5 acid fosforic și 100 000 t/an P_2O_5 acid superfosforic.

Phosphorus and Potassium nr. 142, mart.-apr. 1986, p. 20

L.B.

Instalația de acid fosforic, a societății Supra AB din Suedia, cu o capacitate de 79 200 t/an P_2O_5 va fi transformată în vederea utilizării la fabricarea acidului fosforic a procedeului cu semihidrat Norsk Hydro, în locul procedeului convențional cu dihidrat, utilizat pînă acum. La intrarea în funcțiune a instalației renovate, care va avea loc în acest an, cantitatea de acid fosforic recuperată va crește. Investiția necesară va fi de 60 mil. coroane suedeze.

Phosphorus and Potassium nr. 142, mart.-apr. 1986, p 20

L.B.

În India, societatea Punjab National Fertilizers and Chemicals Ltd. (PNFC) construiește o instalație pentru producerea superfosfatului simplu, cu o capacitate de 66 000 t/an, și una pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 33 000 t/an, la complexul său de la Naya Naugal, unde există în producție o instalație pentru producerea clorurii de amoniu, cu o capacitate de 17 000 t/an. De asemenea se vor instala turbogeneratoare care vor genera energie din aburul de la boilere.

Phosphorus and Potassium nr. 142, mart.-apr. 1986, p 21

L.B.

Instalația de acid fosforic a societății Royster Co. din S.U.A. va intra curînd în funcțiune, după renovarea sa, pentru a putea utiliza procedeul Norsk Hydro cu semihidrat. Capacitatea instalației va crește de la 127 000 la 195 000 t/an P_2O_5

Phosphorus and Potassium nr. 142, mar.-apr. 1986, p 21

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Combustibili gazoşi din biomasă

B. Ape de canal şi industriale

Legislaţia foarte severă asupra protecţiei mediului a avut numeroase consecinţe asupra activităţilor industriale, şi consecinţe numeroase şi importante asupra felului în care mediul a început să fie privit din perspectiva menţinerii calităţii sale. În cadrul unei cercetări sistematice, protecţia mediului a făcut obiectul unor cercetări temeinice; s-a pus în primul rînd problema ce capacitate maximă de poluare poate avea mediul, fără a-şi degrada structura sa fundamentală, sau, cu alte cuvinte, care este capacitatea de epurare a mediului faţă de un anumit gen de poluare, acţionînd cu o intensitate dată, la un moment dat. În afara determinării, în sine, a apărut necesitatea stabilirii unor limite între care se impuneau măsuri de epurare a mediului, dar a apărut şi posibilitatea ca anumite activităţi să nu mai necesite măsuri speciale de epurare, poluarea pe care o produceau putînd fi echilibrată de forţele mediului. Pentru a proteja mediul, s-au evaluat tehnologii care puteau atenua mult poluarea, cu profituri apreciabile. Aplicarea unei biotehnologii adecvate se dovedit a fi cheia problemei. S-a ajuns la concluzia că problema constă în ajustarea corectă a biotehnologiei specifice fiecărei situaţii. În această direcţie, există preocupări şi rezultate într-un număr mare de state fapt ce ilustrează două trăsături foarte importante ale biotehnologiilor accesibilitatea şi rentabilitatea. Asemenea biotehnologii se practică în Australia, Brazilia, Canada, China, Anglia, Franţa, R.F.G., Elveţia, Guatemala, Italia, Olanda, Noua Zeelandă ,Nigeria şi Tago, Papua Noua Guinee, Suedia, S.U.A. În Australia se cunosc două centre şi anume: North Ryde, New South Wales şi Sydney. Industria australiană de prelucrare a fructelor şi vegetalelor conduce la 750 000 tone deşeuri/an. Acestea au un conţinut proteic foarte redus, ceea ce le face improprii unor valorificări furajere. Valoarea lor comercială este mult scăzută de umiditatea lor ridicată (90%) precum şi de o foarte pronunţată înclinaţie pentru putrefacţie. Eliminarea lor prin combustie sau tratamente chimice energice ar fi mult prea costisitoare. Capacitatea zilnică de lucru este cuprinsă între 0,5 şi 1 t material umed, materialul solid fiind macerat în prealabil, astfel încît să ajungă în procesul fermentativ în stare de suspensie. Gazele rezultate din mai multe tipuri de deşeuri de fructe ating un randament de conversie de 0,45 m^3/kg. Dintre acestea, conţinutul de CO_2 este deosebit de ridicat, atingînd 50% (volum/volum), ceea ce însă nu afectează combustia într-un arzător obişnuit. Acest lucru, însă, trebuie considerat cu anumite rezerve de natură economică. Este dezavantajos să se renunţe la o concentraţie atît de ridicată de bioxid de carbon doar pentru că acesta reprezintă şi un produs nepoluant, omiţînd faptul că el mai constituie şi un produs chimic foarte util. Separarea lui ar conduce, în acelaşi timp, la dublarea puterii calorice a gazului. Dacă se consideră exemplul staţiei din New South Wales, echipată şi întreţinută de Organizaţia de Cercetare Ştiinţifică şi Industrială a Commonwealth-ului, procesul realizează o conversie a solidelor la compuşi gazoşi cu o eficienţă practic de 100%. Acest randament se realizează fără un efort de a aduce la nivelurile lor optime pentru gazeificare concentraţiile de fosfor, azot sau microelemente. Supunînd procesului lichidele de presare de la cojile de citrice cu o încărcare de 7,41 şi 11,15 g COD/l/zi la timpi de retenţie de 10,7 şi, respectiv, 7 zile, se ajunge la o reducere a încărcării organice de peste 95%. Digestia anaerobă a deşeurilor de la prelucrarea cafelei (3 kg/m^3 de t/zi) a condus la o conversie de 99% a solidelor în gaze, ajungîndu-se la 0,54 m^3/kg de solid de alimentare (din acest gaz, 56—63± fiind metan). Procesul însă nu se menţine la aceeaşi intensitate. Astfel, în decursul unei perioade de 80 de zile, producţia scade continuu, de la 1,7 la 0,45 şi, respectiv, 0,35 l/l/zi, cu şi fără suplimentare de azot. Cauza acestei autoinhibări a procesului nu a putut fi încă lămurită, compusul răspunzător de acest efect nefiind nici cofeina, nici vreun pigment melanoid din mediu. De asemenea, insuficienţa anumitor nutrimente (azot, fosfor, microelemente) nu explică acest fenomen. Se mai constată efecte inhibitive neelucidate în cazul apelor reziduale de la prelucrarea piersicilor. Aceste inhibiţii nu au putut fi depăşite pînă în prezent, cu nici un mijloc. În acest fel, procedeul încă nu poate fi numit continuu, el întrerupîndu-se după 80 de zile. Staţia de la Sydney, echipată şi menţinută în funcţiune de Universitatea din Sydney, Departamentul de Inginerie Chimică, este finanţată de Consiliul Naţional pentru Dezvoltarea Energiei. Este folosit sucul de trestie de zahăr rezidual (de canal), adăugîndu-se, totodată, nutrimentele necesare unei fermentaţii adecvate. Încărcătura organică variază în domeniul 1—5,3 kg COD/m^3 t/zi ajungîndu-se la reduceri foarte avansate ale COD (94%) precum şi la nivele foarte scăzute ale acizilor graşi. Se ating niveluri foarte ridicate ale sintezei de biomasă, astfel încît utilizarea furajeară a acesteia reduce şi mai mult preţurile biotehnologiei respective. Procedeul face uz de aplicarea unor floculanţi, ale căror consecinţe sînt pozitive pentru randamentele proceselor. În Brazilia, la Sao Paulo, există o instalaţie de prelucrare a apelor reziduale de la industria berii, cărnii şi a apelor menajere urbane. Aceasta beneficiază de o finanţare de 215 000 $ din partea statului brazilian. Instalaţia conţine 3 tancuri de fermentaţie (bioreactoare anoxibiotice) cu capacităţi de 11 m^3 (unul) şi de cîte 25 m^3 (două). La capacitatea mai mică (11 m^3), se constată o reducere de 95% a încărcării organice, în timp ce la cea mare (25 m^3) reducerea încărcăturii organice ajunge la numai 80%. Producţia de gaz este, în ambele cazuri, de 15 m^3/m^3 material tratat. Este, de asemenea, în construcţie o instalaţie de 100 m^3. Pentru modelarea procesului, se folosesc 3 bioreactoare de laborator, cu o capacitate de 20 l (anaerobe şi cu regim de lucru bifazic), care au demonstrat o foarte mare eficienţă de producere a biogazului. Pentru un bioreactor cu o capacitate de 12 m^3, se reuşeşte, în mod obişnuit, prelucrarea a 500 kg deşeuri urbane solide/zi cu o producţie de 30 m^3 gaz/zi, la un timp de retenţie de 8 zile. În Canada, există două asemenea instalaţii: una la Lambeth Ontario şi alta la Ottawa, Ontario. Prima instalaţie este alimentată cu ape reziduale de la prelucrarea cartofilor şi a altor vegetale şi are o capacitate de 70 000 m^2 gal/zi. Bioreactorul funcţionează la +35°C, are o înălţime de 1,8 m şi admite o încărcare organică iniţială de 75 00 mg COD/l. Bioreactorul funcţionează cu flux ascendent. Instalaţia reprezintă o investiţie în scopuri industriale. Cea de-a doua instalaţie este un bioreactor, de asemenea anoxibiotic (anaerob), dar funcţionînd în flux descendent. Această instalaţie este realizată de Consiliul Naţional de Cercetare al Canadei de Programul Energiei

din Biomasă. Bioreactorul are capacitatea de a transforma ape cu o încărcătură organică foarte diversă (2 000—100 000 COD/l) şi cu o cantitate variabilă de solide suspendate (0—2%). Rezultatele depind mult de tipul de apă şi de ritmul de încărcare. Conversia materialelor organice la metan variază în limite largi cu natura acestora, atingînd 86—93% pentru apele reziduale vegetale şi numai 27% pentru cele provenite de la fermele de porcine. Au fost obţinute producţii de 5 m^3/m^3 reactor/zi. Regimul de temperaturi de lucru este foarte amplu (+10—+55°C). Lucrînd în domeniul mezofil, reactorul manifestă multă stabilitate la şocuri hidraulice şi de încărcare organică. Există instalaţii de producere a combustibililor gazoşi şi în R. P. Chineză. Dintre acestea, două mai importante sînt amplasate la Guangzhou şi la Chengdu Sichuan. Instalaţia de la Guangzhou aparţine Institutului pentru Conversia Energiei din Guangzhou al Academiei Chineze de Ştiinţe, fiind materializarea unui program de studii în cooperare cu o rafinărie de zahăr. Bioreactorul este anaerob, de tip bifazic şi este alimentat cu apele reziduale de la separarea melaselor. Studiile au arătat că apele reziduale cu o încărcare de 30 000 mg COD/l, la temperatura de +30°C necesită 10,6 şi 31 l ape diluate pentru fazele acidogenă şi, respectiv, metanogenă. S-a lucrat în sistem ascendent. Sistemul de încărcare atingînd 30 g COD/l/zi, conducea la o producţie de gaz de 91 l/l/zi (cu 60% metan) şi o conversie de 71% a COD. Apele epuizate se dovedesc în continuare un bun îngrăşămînt prin irigare pentru orez şi trestie de zahăr. Datorită stabilităţii şi eficienţei sale, bioreactorul construit a determinat o nouă investiţie în construcţia unei noi capacităţi de 100 m^3. Tot la această instalaţie, s-a experimentat transformarea apelor de la distileriile de băuturi alcoolice şi a apelor furfurolice de la rafinăriile de zahăr cu încărcături organice de 10 000—17 000 mg COD/l; 40 000—50 000 mg COD/l şi 6 000—10 000 mg COD/l. Din datele experimentale, reiese că apele furfurolice se dovedesc mult mai rezistente la gazeificare, necesitînd timpi de retenţie mai mari, conducînd la randamente mai mici şi inhibînd mai drastic flora metanogenă angajată în proces.

Instalaţia Chengdu, Sichuan aparţine Institutului de Biologie din Chengdu al Academiei de Ştiinţe Chineze şi realizează biogaz prin conversia apelor de la distileriile de alcool. Instalaţia este formată din 5 modele diferite de bioreactoare, avînd fiecare o capacitate de 10 m^3, dar o altă geometrie. Capacitatea de biosinteză a biogazului variază între 1,5 şi 2,5 m^3 gaz/m^3/bioreactor/zi. Interesant la această instalaţie este felul în care a fost realizat un cuplaj de trei biotehnologii succesive, care au condus la o foarte mare amplificare a valorii economice a procedeului. După epuizarea apelor prin metanogeneză, efluentul a fost preluat de o treaptă de cultură a algelor devenite un disponibil de biomasă cu valoare economică certă. Din această biomasă, înainte de a fi dată în consum, a fost extrasă (a III-a biotehnologie) vitamina B_{12}, produs deosebit de valoros, cu o foarte înaltă eficienţă comercială.

Studiul mai larg orientat ca orizont pentru aceste bioreactoare a dus la construirea celor două instalaţii din Anglia plasate la Dorset şi Manchester. La centrul de la Dorset se urmăreşte conceperea şi realizarea constructivă a bioreactoarelor anaerobiotice, pentru tratarea deşeurilor urbane, agricole şi industriale. În această staţiune, există la această dată 20 de bioreactoare de diferite tipuri construite de Societatea Hamworthy Engineering Limited. Capacitatea acestor bioreactoare variază între limite foarte largi (de la 1 la 2 200 m^3). Se urmăreşte conversia unor categorii de ape foarte diferite (provenind de la ferme de porcine, de ovine, de la utilizări menajere curente, de la industrii felurite, ca cea de lactoză, de la abatoare, de la diferite tipuri de distilerii). În funcţie de încărcarea organică şi compoziţie, se realizează pentru fiecare tip de apă geometria adecvată a bioreactorului şi se stabilesc condiţiile optime de bioconversie prin metanogeneză. Compania, posesoare a unei vaste experienţe în domeniu, îşi completează activitatea cu cîteva operaţii de mare eficienţă: separarea bioxidului de carbon de metan, utilizarea metanului în motoare rutiere, utilizarea metanului în producerea de energie electrică etc. Compania pune la punct un sistem perfecţionat de exploatare a deşeurilor poluante, pentru a-şi valorifica utilajele pe seama acestei materii prime fără preţ de cost. Cea de-a doua staţiune engleză, aflată la Manchester, aparţine Universităţii din Manchester, Grupul de Biotehnologie Ambientală, Departamentul Ingineriei Chimice. Este caracterizată prin două elemente semnificative: marele număr de unităţi de la care se colectează apele reziduale (800) şi utilizează a două reactoare concentrice comunicante, legate printr-un biofiltru de construcţie specială (primul cu o capacitate de 21 m^3, al doilea cu o capacitate de 23 m^3). Trebuie subliniat faptul că acest sistem de reactor, de mare performanţă, beneficiază de facilităţile utilizării unei automatizări de înaltă ţinută. Lucrările de început au arătat că încărcarea organică este epuizată în proporţie de 80± în decurs de 3 h prin trei pulsuri succesive. Deşi, în final, procedeul se anunţă discontinuu, el va fi, în forma sa definitivă, unul dintre cele mai rentabile (şi aceasta fără să se pună problema separării produşilor şi, deci, a utilizării lor diferenţiate).

Nu mai puţin interesantă este şi instalaţia franceză de la Renescure, o instalaţie particulară comercială, care produce biogaz din resturi vegetale. Randamentul instalaţiei este destul de mare, producînd peste 1 m^3 de gaz/m^3 de bioreactor/zi. Instalaţia este formată din două bioreactoare anaerobe, cu capacitate de 2 500 m^3 şi, înaintea acestora, se găseşte o instalaţie de „limpezire" cu diametrul de 20 m. Materia primă o constituie deşeurile industriale de la prelucrarea mazării, fasolei şi morcovilor. Transformarea se desfăşoară prin intermediul unui proces bifazic, prelucrînd 70 000 t vegetale/an, dintre care 40 000 t între 15 iunie şi 30 septembrie. Se realizează 87 la 95± reducere a COD, la încărcări de peste 25 t COD/zi, în perioadele de vîrf. Timpul mediu de retenţie hidraulică variază de la 5,3 la 6,7 zile, în funcţie de sursa de alimentare. Producţia de biogaz se face la un debit de 0,47 m^3/m^3/zi. Concentraţia metanului din biogaz atinge 55—58%. Pe această cale, se realizează 3,8 t combustibil/zi, consumînd 10—15% din apele de canal disponibile. Comparabil cu procedeul aerob al bazinelor, procedeul este avantajos printr-un supliment de energie echivalent cu 840 t petrol/an, considerînd avantajul biogazului rezultat, costul bazinelor, încărcarea ridicată a apelor, consumul de energie al reactoarelor şi energia necesară pentru tratarea prin tehnica bazinelor a efluenţilor cu încărcare redusă a bioreactoarelor de biogaz. Compania îşi adaptează tehnologia pentru încă multe alte situaţii, dintre care: apele de la berăria Sebastien Artois din Armentieres, reprezentînd 8 t COD/zi vor fi tratate într-un bioreactor cu capacitate de 1 300 m^3, garantînd înlăturarea a 85% din COD; apele de la fabricile de zahăr din Zudzucker în Offstein (R.F.G.), totalizînd peste 23 t COD/zi vor fi tratate într-un bioreactor cu o capacitate de 2 000 m^3 şi avînd un „limpezitor" cu un diametru de 32 m. Această instalaţie urmează să asigure o reducere de 90± a COD; apele de condensare de la evaporarea lichidelor (leşiilor) negre de la o fabrică de celuloză sulfit, Hannoversche Papier Fabriken din Asfeld (R.F.G.), totalizînd 10 t COD/zi vor fi tratate într-un bioreactor cu o capacitate de 2 200 m^3, asigurînd o reducere de 90% a materialului organic. Este, după cum se observă, cazul unor biotehnologii industriale care au ajuns la edificarea unor procese de mare putere economică. În R.F.G., „beneficiara" unei foarte drastice legislaţii asupra protecţiei mediului, la Passou, compania AEW PLAN GmbH concepe, realizează, vinde şi asigură asistenţă aparaturii pentru realizarea energiei din biogaz.

Intern. Bioenergy Directory Handbook, 1984.

M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Transformările de fază în probele de Ta_2O_5 în timpul presării la cald. Pentaoxidul de tantal se utilizează pentru producerea unor materiale refractare speciale. S-a stabilit că în decursul presării la cald al probelor de Ta_2O_5, temperatura de transformare a fazei β în fază α scade pînă la 1200°C, concomitent cu o variaţie a parametrilor celulei elementare şi cu o scădere a densităţii de 4,2%. În urma creşterii temperaturii de presare a probelor pînă la 1600°C, are loc o creştere a densităţii cu 1,5%.

SOLOVIEVA, A. E., ARTENOVA, K K. şi VASILIEVA O. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiale, **22**, nr. 5, mai 1985, p. 795—797.

G.G.

Tranziţii metal-nemetal în hidrurile lantanului. Dependenţa structurii de bandă a hidrurilor lantanului de concentraţia hidrogenului a fost cercetată prin considerarea unui model aproximativ în care hamiltonianul ţine seamă de hibridizarea benzii d cu banda s derivată a hidrogenului. Se foloseşte o tehnică a funcţiilor Green pentru obţinerea benzilor hibride în aproximarea Hartree-Fock. Modelul este utilizat pentru discutarea efectului concentraţiei hidrogenului al interacţiunii s—d asupra tranziţiei de fază metal-semiconductor ce se observă în La Hx.

MOTA, R., Can. J. Phys, **63**, nr. 12, dec. 1985, p. 1576—1580.

T.S.

Studiul fotochimiei carbonililor pe zeoliţi hidrofobi. Absorbţia şi luminiscenţa stărilor de triplet ale cetonelor aromatice (xantonă, caetofenonă, butirofenonă, valerofenonă, *p*-metoxiacetofenonă, β-fenil-*p*-metoxipropiofenonă şi benzol) suportate pe un zeolit hidrofob, silicatită, au fost obţinute cu ajutorul unei fotolize flash cu un laser cu reflexie difuză. Experienţele s-au făcut în scopul stabilirii posibilităţii utilizării acestei tehnici pentru studii ale fotoreacţiilor suportate pe zeoliţi. Proprietăţile spectrale pot fi folosite pentru examinarea proprietăţilor suportului; degenerescenţa semnalelor permite să se urmărească comportări cinetice complexe. Datele prezentate sugerează că substraturile aromatice există într-un aranjament compact şi să viaţa tripleţilor este mărită. S-a găsit vă vitezele reacţiilor de tip Norrish II ale valerofenonei şi butirofenonei suportate pe Silicalită sînt mai mici decît vitezele corespunzătoare în soluţie.

WILKINSON, F., WILLSHER, C. J. ş.a., Can. J. Chem., **64**, nr. 3, mart. 1986, p. 539—544.

T.S.

Proprietăţi dizolvante ale soluţiilor concentrate de acid fosforic. Variaţiile solvatării speciilor în soluţii apă acid fosforic (1—14 M) sînt caracterizate de coeficienţii de activitate de transfer la solvatare, f. Aceştia sînt calculaţi din potenţialul normal sau valori de solubilitate şi indică o creştere a solvării pentru anioni şi o desolvatare a cationilor cu creşterea concentraţiei acidului. Pentru fiecare specie, amplitudinea variaţiei depinde de numărul speciilor, de existenţa atomilor de oxigen în structura sa şi de proprietăţile bazice. Sînt studiate consecinţele variaţiei solvatării asupra reacţiilor de oxido-reducere şi de precipitare.

LOUIS, C. şi BESSIERE, J., Can. J. Chem., **64**, nr. 3, mart. 1986, p. 608—614.

T.S.

Rezultatele cercetărilor cu privire la schimbul izotopic la reacţia alcoolilor alifatici cu sodiu metalic. Pentru reacţia dintre sodiu metalic şi apă sau alcooli alifatici este caracteristic faptul că in situ se formează electroni. Rezultatele cercetărilor cinetice ale autorului cu privire la reacţia dintre sodiu metalic şi alcooli alifatici deuteraţi, cu formula generală RO—D (R=CH_3, C_2H_5, *n*-C_3H_7, *i*-C_3H_7, *n*-C_4H_9), au condus la alte indicaţii referitoare la formarea intermediară a unor dimeri electronici. În prezenta lucrare au fost determinate constantele de viteză la formarea unor alcoxizi de metale alcaline din sodiu metalic şi alcooli alifatici deuteraţi, folosindu-se în acest scop metoda schimbului izotopic. Mecanismul reacţiei este explicat prin reacţia de formare şi descompunere a dimerilor electronici formaţi intermediar. În continuare a fost cercetată ca reacţie consecutivă, reacţia dintre un alcoxid, de formulă generală RO—Me (R=CH_3, Me=Na), cu dioxid de carbon, cînd se formează carbonat de sodiu şi alchil, RCO_3—Me (R=CH_3, Me=Na). Rezultatele obţinute la cercetările cinetice pe alcoxizi de metale alcaline şi carbonaţi de metale alcaline şi alchili au fost bazele realizării a unor procedee din industria farmaceutică.

PELZ, J., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 5, mai 1986, p. 215—217.

E.B.

Studiul cinetic al reducerii oxizilor de metale. Viteza reducerii oxizilor de metale este determinată întotdeauna de viteza procesului parţial cel mai lent. În condiţiile date, acesta poate fi transferul de masă, difuziunea sau reacţia chimică. Autorul deduce pentru cazurile de mai sus ecuaţiile care descriu progresarea reducerii. Utilitatea teoriei este demonstrată prin rezolvarea unor exemple.

HÁRI, L., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 4, apr. 1986, p. 121—127.

A.W.

Mecanismul vinilării acidului acetic în prezenţa catalizatorilor din acetat de zinc—cărbune activ. Sinteza acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, în prezenţa unor catalizatori din acetat de zinc—cărbune activ este realizată industrial ca o reacţie de cataliză eterogenă în fază gazoasă, la temperaturi de 160—240°C şi o presiune maximă de circa 135 kPa. Deşi procedeul este cunoscut de peste 50 de ani, cu privire la mecanismul şi cinetica reacţiei nu există pînă în prezent concepţii unitare, necontradictorii. Cu această problemă se ocupă autorii articolului. Cu ajutorul spectroscopiei în IR, ei au cercetat chimisorbţia acidului acetic, acetatului de vinil şi acetilenei pe acetatul de zinc. Activitatea catalitică a acetatului de zinc, precum şi cea a fluosiliicatului de zinc şi a citratului de zinc, a fost măsurată într-un turboreactor lipsit de gradient. Se conclude că vinilarea acidului acetic se desfăşoară ca o reacţie de adiţie de ligand între acidul acetic chimisorbit şi acetilena coordinată π. Se prezintă un model pentru mecanismul sintezei acetatului de vinil care descrie corelaţia dintre formarea acetatului de vinil şi reacţiile de dezactivare. Se consideră drept cauza esenţială a dezactivării catalizatorului posibilitatea formării de oxid de zinc.

ULRICH, D., KRIPYLO, P., JANKOWSKI, H. şi ADLER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 5, mai 1986, p. 209—212.

E.B.

Hidrogenarea benzilului catalizată de complexul cobalt(II)dimetilglioximă. Se ştie că bis(dimetilglioximato)cobalt(II), $Co(Hdmg)_2$, ca o cobaloximă, manifestă activitate catalitică pentru unii compuşi organici nesaturaţi, în prezenţă de baze, cum este piridina. În prezenta lucrare au fost efectuate studii cinetice cu privire la hidrogenarea catalitică a benzilului la benzoină, folosind $Co(Hdmg)_2$ şi piridină. Din datele de viteză obţinute cu diverse concentraţii de $Co(Hdmg)_2$ şi de piridină s-a stabilit că viteza iniţială de reacţie est de ordinul unu în raport cu concentraţia totală de cobalt şi că această viteză trece printr-un maxim cînd concentraţia de piridină creşte, concentraţia totală de cobalt rămînînd constantă. Rezultatele au fost interpretate printr-o lege a vitezei, care arată o dependenţă de ordinul unu de concentraţia de $Co(Hdmg)_2$, la o concentraţie constantă de piridină. Se propune un model cinetic care poate explica cantitativ dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia de piridină.

MITA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 3, mart. 1986, p. 823—826.

E.B.

Interacţiuni puternice metal-suport. Comportări particulare ale catalizatorilor constituiţi din metale tradiţionale depuse pe oxizi în ceea ce priveşte capacităţile de adsorbţie de H_2 şi CO şi modificarea proprietăţilor catalitice în urma reducerii la temperatură ridicată (peste 500°C) au condus la conceptul interacţiunilor puternice

metal-suport (SMSI, „Strong metal suport interaction"). Fenomenul este reversibil, prin tratarea cu oxigen şi reducere la temperatură joasă, iar pentru explicarea sa au fost acceptate mai multe modele teoretice (modelul transferului de electroni, reductibilităţii suportului, schimbărilor în morfologia metalului, interacţiunile interfaciale metal-suport, migrarea speciilor de oxizi, modelul combinat şi cel al formării de aliaje). Pe baza cunoştinţelor acumulate nu poate fi propus un model unificat, fiecare dintre modelele propuse avînd un suport experimental. Prezenţa unor impurităţi sau adăugarea de promotori la prepararea catalizatorilor induce de asemenea apariţia SMSI.

NARAYANAN, S., J. Sci. Ind. Res., 44, nr. 11 noiemb. 1985, p. 580—587

T.S.

Prepararea unor catalizatori solizi pentru descompunerea în fază de vapori a sulfurii de carbonil. Deşi descompunerea catalitică a sulfurii de carbonil ($COS \rightarrow CO + 1/xS_x$ şi $2COS \rightarrow CO_2 + CS_2$) are importanţă industrială, numai puţine lucrări au fost publicate cu privire la mecanismul reacţiei catalitice şi prepararea unor catalizatori activi şi selectivi. În prezent lucrare, autorii au elucidat natura centrelor active de pe suprafaţa catalizatorului răspunzătoare pentru cele două reacţii de descompunere a COS şi au preparat catalizatori activi şi selectivi pentru a doua reacţie. Din compararea activităţii catalitice şi selectivităţii unor catalizatori de Al_2O_3, în ceea ce priveşte proprietăţile de acid-bază, şi a comportării diferite a celor două reacţii de descompunere, în cazul otrăvirii catalizatorilor de Al_2O_3 cu SO_2, s-a putut demonstra că centrele donoare de electroni catalizează prima reacţie, iar centrele de acid Lewis catalizează cea de a doua reacţie. În continuare a fost preparat un catalizator de CaO prin descompunerea termică a $CaCO_3$, căruia i-au fost comparate activitatea catalitică şi selectivitatea în raport cu cantitatea de centre donoare de electroni, cantitatea acestor centre fiind stabilită prin cantitatea de radicali SO_2^- formată după absorbţia de SO_2 pe CaO. S-a constatat ca radicalii SO_2^- se găsesc în cantitate neglijabilă peste CaO preparat la 873 K, după care cantitatea lor creşte, atingînd o valoare maximă la 1073—1123 K, şi apoi descreşte. Valorile cele mai mari pentru activitate catalitică şi selectivitate pentru prima reacţie (randament = 21,4%, selectivitate = = 80,2%) au fost obţinute cu un catalizator de CaO preparat la 1123 K, cînd capacitatea de donor de electroni este cea mai mare. Ele sînt mai mari decît cele obţinute cu catalizatorii de Al_2O_3. Volumul reactorului sub patul de catalizator nu influenţează activitatea catalitică şi selectivitatea reacţiei de descompunere catalitică a COS.

AKIMOTO, M., SUTO, H. şi NHYAMA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 683—687.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a unor microcantităţi de tiocianat prin reacţia cu permanganat. Pe baza reacţiei între tiocianat şi permanganat, a fost dezvoltată o metodă pentru determinarea tiocianatului, fără să se recurgă la extracţii cu solvent sau la reactanţi otrăvitori. Metoda propusă se bazează pe reacţia tiocianatului cu o cantitate dată de permanganat (agent oxidant) în mediu acid (acid sulfuric diluat), urmată de măsurarea spectrofotometrică a iodului ca triiodură (rezultată prin oxidarea iodului cu excesul de permanganat folosit pentru reacţia cu tiocianat). S-au urmărit viteze de reacţie a tiocianatului cu permanganat la diferite temperaturi, influenţa cantităţii de acid sulfuric asupra reacţiei la 20°C, influenţa cantităţii de permanganat asupra reacţiei la 20°C şi influenţa timpului de şedere a soluţiei de triiodură asupra reacţiei, pentru ca pe baza datelor obţinute să se stabilească condiţiile optime de lucru. În aceste condiţii, metoda poate fi aplicată cu succes pentru determinarea unor cantităţi de tiocianat de la $7 \cdot 10^{-7}$ la $4 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3}, adică 0,4—23,2 μg SCN^-/10 cm^3 soluţie. La mai multe determinări efectuate pe probe de soluţie de 10 cm^3, conţinînd 0,250 μmol de tiocianat, s-a obţinut o valoare medie de 0,251 μmol, cu o deviere standard de 0,0022 μmol şi o deviere standard relativă de 0,88%. S-a cercetat şi influenţa a 28 de ioni străini, indicîndu-se nivelele la care prezenţa lor poate fi tolerată fără perturbarea determinării tiocianatului.

MIURA, Y. şi KOH, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 741—745.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a titanului(IV) în soluţii sulfurice. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare spectrofotometrică a ionilor Ti^{4+}, aflaţi sub forma unui amestec de di-, tri- şi tetrahidroxizi de titan, în soluţii sulfurice, folosind drept indicatori apa oxigenată (λ = 410 şi 340 nm), acidul ascorbic (λ = 420 nm) şi acidul sulfosalicilic (λ = 445 nm). A fost stabilită natura reacţiilor de complexare cu reactivii arătaţi.

BULATOV, N. K., DARIENKO, N. E. şi POLEJAEV, I. M., J. Analit. Him., 41, nr. 5, mai 1986, p. 842—866.

G.G.

Determinarea, printr-o metodă combinată de extracţie şi potenţiometrică, a cobaltului în polifosfaţi. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a cobaltului în materiile prime polifosfatice, utilizate în industria îngrăşămintelor chimice complexe, cu conţinut de microelemente nutritive (Cu, Co, Zn, Fe, ş.a.). Metoda propusă, caracterizată prin simplitate şi operativitate, constă în extracţia microcantităţilor de cobalt după metodologia uzuală, urmată de titrarea potenţiometrică în soluţii alcaline, pe un electrod de grafit impregnat. Sensibilitatea metodei este de $2 \cdot 10^{-3}$ μg/ml. Eroarea relativă este sub 10%.

KARNAUHOV, A. I., TKACENKO, V. M., şi NABIVANEŢ, B. I., Izv. VUZ, Him. him. tehn., 29, nr. 3, mart. 1986, p. 42—45.

G.G.

Analiza titrimetrică a amestecului de alchilsulfoacizi şi acid sulfuric. În vederea unui control operativ al proceselor de sulfurare sau de sulfatizare a compuşilor organici în producţia de substanţe superficial active, se utilizează indicele de aciditate, care caracterizează suma conţinutului de acizi alchilsulfurici sau alchilsulfonici şi de acid sulfuric. A fost elaborată o nouă metodă titrimetrică, îmbunătăţită, care constă în titrarea potenţiometrică a produselor de sulfonare cu o soluţie de KOH în etanol, în prezenţa unui amestec de indicatori.

IVANOV, V. N., CEAPLANOVA, A. M., RUDOI, A. P., SOIA, A. V. şi ŞULDAIŞ, E. I., J. Analit. Him., 41, nr. 5, mai 1986, p. 901—903.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Studiul flexibilităţii heterociclului *cis*-trimetilen- şi tetrametilen-1,3-oxazinelor şi al *cis*-trimetilen-1,3-oxazin-2-tionei. Structura *cis*-5,6-trimetilen-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazin-2(3H)-onei, (*1*), a *cis*-5,6-trimetilen-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazin-2(3H)-tionei (*2*) şi a 3-metil-*cis*-5,6-tetrametilen-3,4,5,6-tetrahidro-1,3-oxazin-2-onei (*3*). Structura compuşilor din titlu a fost determinată de autori prin difracţie cu raza X, utilizînd metoda directă. Cristalele lui *1* sînt de sistem monoclinic, grupa lor spaţială $P2_1/c$, a = 12,013(4), b = 6,133(3), c = 9,899(4) Å, β = 100,8(2)° Z = 4, D_c = 1,306 Mgm^{-3}. Cristalele lui 3 sînt de sistem monoclinic, grupa lor spaţială $P2_1/n$, a = 6,291(4) b = 21,316(3), c = 6,058(1) Å, β = 102,98(3)°, Z = 4, D_c = 1,319 Mgm^{-3}. Cristalele lui 2 sînt de sistem monoclinic, grupa lor spaţială $P2_1/c$, a = 6,207(4), b = 14,365(5) c = 10,474(4) Å, β = 104,1(3)°, Z = 4, D_c = 1,247 Mgm^{-3}. Structura determinată prin metoda directă a fost rafinată în cazul *1* prin utilizarea a 909 reflexii la valoarea R = 0,078, în cazul 2 prin 1372 reflexii la valoarea R = 0,049; în cazul 3 prin utilizarea a 953 reflexii la valoarea R = 0,074. Prin comparaţie cu structurile 4—7 relatate în comunicări anterioare ale autorilor, ei au studiat conformaţia heterociclurilor şi au demonstrat influenţa categorcă a carbociclului cu cinci membri asupra cutării porţiunii moleculare 1,3-oxazinice.

STANKOVIC, S., KAPOR, Á., RIBÁR, B., KARANOVIC, L., KÁLMÁN, A· ARGAY, GY., STAJER, G. şi BERNÁTH G., Magy. Kém. Folyoirat, 92, nr. 4, apr. 1986. p. 172—176.

A.W.

Compoziţia lipidelor din usturoi. Lipidele naturale, precum şi glico- şi fosfolipidele din usturoi au fost separate în componente prin cromatografie în strat subţire. Lipidele neutre conţineau monogliceride, digliceride, sterine şi trigliceride, în cantităţi considerabile (18,5; 14,2; 16,3, respectiv 41,5%). Fracţiunea de fosfolipide era bogată în fosfatidilcolină (23,5%), fosfatidiletanolamină (17,9%), lizofosfatidilcolină (11,8%) şi lizofosfatidiletanolamină (8,2%). Componenţele principale ale glicolipidelor din usturoi erau digalactozidilgliceridele (10,1%), sterolglicozidele (15,6%), cerebrozidele (8,1%), acilsterolglicozidele (38,6%) şi monogalactozidildigliceridele (22,5%). Principalii acizi graşi ai monogliceridelor, digliceridelor şi ai fracţiunii de acizi graşi liberi erau acizii lauric, miristic, palmitic şi linoleic, în timp ce acizii palmitic, linoleic, şi linolenic erau acizii graşi principali ai trigliceridelor. Acizii palmitic şi linoleic erau acizii graşi principali ai fosfolipidelor din usturoi. Glicolipidele, cu excepţia acilsterolglicozidelor, erau bogate în acizi lauric, palmitic, linoleic şi linolenic; acidul palmitic era singurul acid gras important din acilsterolglicozide.

KAMANNA, V. S. şi CHANDRASEKHARA, N., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 4, apr. 1986, p. 136—139.

A.W.

Chimia organică a superoxizilor. Deşi formarea superoxizilor în timpul combustiei oxizilor metalici este cunoscută, extinderea cercetării acestora în mediu organic a fost limitată de solubilitatea redusă în solvenţi organici şi instabilităţii în mediu apos, Problema solubilităţilor a fost parţial depăşită prin folosirea eterilor coroană. În articol se face o trecere în revistă a preparării şi proprietăţilor fizice ale superoxizilor şi a selectivităţii lor ca agenţi oxidanţi, reducători şi nucleofilici faţă de substraturi organice.

RAO, T. S. şi TRIVEDI, G. K., J. Sci. Ind. Res., **44**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 588—592.

T.S.

O sinteză a dioxalatului N^6,N^6,N^6-trimetil-L-lizinei în cantităţi de grame. Se descrie un procedeu pentru sinteza dioxalatului de N^6, N^6, N^6-trimetil-L-lizină cristalin în cantităţi de grame, pornind de la N^2-*terţ*-butoxicarbonil-N^6-benziloxicarbonil-L-lizina, disponibilă în comerţ, care este pusă să reacţioneze cu iodura de metil în metanol, în prezenţă de carbonat acid de potasiu, după deprotejarea grupei amino din catena laterală prin hidrogenare catalitică. Prelucrarea ulterioară a produsului, în vederea purificării lui, implică numai filtrări şi evaporări.

CHEN, F. M. F. şi BENOITON, N. L., Biochem. Cell. Biol., **64**, nr. 3, mart. 1986, p. 182—183.

A.W.

Chimia coordinării hidrazonelor şi liganzilor înrudiţi. Sînt trecute în revistă cercetări asupra sintezei şi structurii chelaţilor metalici ai bazelor Schiff — alchilhidrazone, aroilhidrazone şi heteroaroilhidrazone. Au fost incluşi de asemenea complecşii hidrazinei disubstituite cu două funcţii cetonice. Unele reacţii noi ale acetilacetonei coordinate, ataşată la cationul oxometal, cu alchilhidrazinele şi heteroaroilhidrazinele conduc la desprinderea legăturilor oxometal. Schimbul între bazele Schiff aroilhidrazone presintetizate şi bis(acetilacetonato)oxovanadiu (IV) conduce de asemenea la extragerea legăturii vanadiu-oxigen. Cîţiva compuşi, consideraţi a fi dimeri, merită să fie studiaţi criomagnetic. În unele cazuri au fost efectuate studii structurale şi de raze X pe monocristale.

DUTTA, R. L. şi HOSSAIN, M., J. Sci. Ind. Res., **44**, nr. 12, dec. 1985, p. 635—674.

T.S.

Izomerizarea acizilor alchinoici ramificaţi. Sub influenţa sărurilor alcaline ale amidurilor 1,3-diaminopropanului, acizii acetilenici se izomerizează în acizi 3,5-dienoici. Un acid cu o grupă metil în poziţia C-3, care separă grupa carboxil de tripla legătură, se rearanjează într-un amestec format dintr-un acid alchinoic terminal şi doi acizi 3,5-dienoici izomeri. Compusul echivalent, care are un metil în poziţia 4, conduce la un acid alchionic terminal, un acid 3,5-dienoic şi doi compuşi ciclici, acizii *cis*- şi trans-3-metil-5(octiliden)-1-ciclopentancarboxilici. Acizii propargilici care au substituienţi în poziţia C-5 şi C-6 se transpun, cu randamente moderate, în acizi substituiţi 3,5-dienoici.

ABRAMS, S. R., Can. J. Chem., **64**, nr. 3, mart. 1986, p. 457—463.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţele solventului asupra extracţiei aluminiului(III), galiului(III) şi indiului(III) cu acid decanoic. La extracţia ionilor de metal cu acizi carboxilici, ca specii extrase s-au detectat uneori carboxilaţi de metal polimerizaţi. În special, aluminiul, galiul şi indiul se caracterizează prin formarea unor decanoaţi hexamerici în solvenţi necoordinabili, cum este bezenul. Cu cît solventul inert este mai polar, cu atît decanoaţii extraşi sînt mai puţin polimerizaţi. În prezenta lucrare se discută extracţia aluminiului (III), galiului (III) şi indiului (III) cu acid decanoic în 1-octanol, la 25°C, la o tărie ionică apoasă de 1,0 mol dm^{-3} ($NaClO_4$). Din rezultatele obţinute s-a constatat că speciile extrase preferenţial în 1-octanol sînt decanoaţii de aluminiu (III) monomerici şi tetramerici, precum şi de indiu (III) monomerici. Compararea rezultatelor obţinute în prezenta lucrare cu cele obţinute în lucrări anterioare sugerează că gradul de polimerizare al speciilor extrase pentru aluminiu (III), galiu (III) şi indiu (III) este mai extensiv în benzen decît în 1-octanol şi creşte în ambii solvenţi în ordinea: Al > Ga > In.

YAMADA, H., HAYASHI, H., FUJII, Y. şi MIZUTA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 3, mart. 1986, p. 789—794.

E.B.

Sinteza în faza solidă şi cercetarea unui nou oxonitrocomplex al platinei. Prin descompunerea termică a compusului $K_2[Pt(NO_2)_4]$, la temperaturi de 700—800°C, a fost obţinut un nou compus cristalin — oxonitroplatinatul de potasiu — cu formula $K_5[Pt_4O_3(NO_2)_9]\cdot 3H_2O$. A fost stabilită formula spaţială a noului compus, precum şi unele caracteristici fizico-chimice ale acestuia.

ŞUBOCIKIN, L. K., LAPKIN, V. B. şi ŞUBOCIKINA, E. F., J. Neorg. Him., **31**, nr. 5, mai 1986, p. 1227—1231.

G.G.

Formarea sărurilor duble de aluminiu — litiu pe hidroxidul de aluminiu cristalin. Prin reacţia dintre hidroxidul de aluminiu cristalin şi soluţiile apoase ale unor săruri de litiu (LiCl, LiBr, LiI, Li_2SO_4), au fost sintetizate o serie de săruri noi — săruri bazice mixte de aluminiu — litiu. Au fost determinate formulele globale şi studiate o serie de caracteristici fizico-chimice ale noilor compuşi.

NEMUDRÎI, A. P., ISUPOV, V. P., KOŢUPALO, N. P. şi BOLDÎREV, V. U. J. Neorg. Him., **31**, nr. 5, mai 1986, p. 1146—1149.

G.G.

Compoziţia şi morfologia peliculelor formate pe suprafaţa granulelor materiilor prime cu conţinut de calciu în condiţiile atacului acestora cu acid sulfuric. Formarea unor pelicule cu caracteristici speciale, depuse pe suprafaţa particulelor în decursul atacului cu H_2SO_4 a minereurilor cu conţinut de calciu, influenţează într-o mare măsură cinetica procesului de descompunere a minereului, precum şi fazele ulterioare de prelucrare (filtrare, decantarea, ş.a.). Cercetările s-au efectuat folosind un concentrat de tip perowskit, de compoziţia (%); 49,2 TiO_2; 34,1 CaO; 5,1 Ln_2O_3; (Ln = lantanide) 3,4 Fe_2O_3; 0,2 MgO; 2,6 SiO_2; 1,2 Nb_2O_5. Atacul s-a efectuat cu o soluţie 50% H_2SO_4. S-a stabilit că principala componentă a peliculelor de pe suprafaţa granulelor o constituie anhidritul, $CaSO_4$, care formează un înveliş cu o permeabilitate redusă, avînd o grosime de 350—400 microni.

DVEGUBSKI, N. S., POLEJAEVA, L. I., şi BELEAEVSKI, A. T. J. Pricl. Him., **59**, nr. 3, mart. 1986, p. 485—491.

G.G.

SUBSTANȚE PURE

Sistemul SnSe—Bi. Prin metoda fizico-chimică s-a cercetat secțiunea SnSe—Bi a sistemului Sn—Bi—Se. S-a stabilit că eutecticul conține 5% molare SnSe și se topește la 260°C. Pe baza compusului SnSe s-a constatat că există un domeniu limitat de soluții solide. Au fost cercetate proprietățile semiconductoare ale probelor cu formula generală $(SnSe)_{1-x}Bi_x$ și au fost trasate curbele care descriu variația proprietăților electrice ale soluțiilor solide de mai sus în funcție de temperatură.

ALIDJANOV, M. A., ALIZADE, M. Z., GURȘUMOV, A. P., ASLANOV G. A. și PEISAHOVA, A. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 5, mai 1986, p. 735—735.

G.G.

Creșterea și proprietățile monocristalelor de $CdInSbS_4$. Compusul $CdInSbS_4$ s-a sintetizat prin topirea concomitentă a cantităților stoichiometrice ale elementelor componente, în fiole de cuarț vidate. Puritatea elementelor componente a fost de minim 99,999%. Temperatura fiolelor s-a ridicat treptat pînă la 1 370 K și apoi s-a menținut la această temperatură timp de trei ore. S-au obținut policristale omogene de $CdInSbS_4$, din care, prin metoda reacțiilor chimice de transport (element de transport — iodul), s-au obținut în fiole închise, vidate (10^{-2} Pa), monocristalele respective. Temperatura în zona sursei era de 970—1070 K, iar în zona de condensare 820—920K, durata creșterii monocristalelor fiind de 60—100 ore. Motocristalele sintetizate, cristalizate în singonie cubică, prezintă proprietăți semiconductoare.

AZIZOV, T. H., GUSEINOV, G. H., KULIEV, A. S. și NAGHIEV, R. A., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 5, mai 1986, p. 726—728.

G.G.

Selenoxizi și teluroxizi de diaril pe suport de polimer ca agenți de oxidare blînzi și selectivi. Deși compuși organotelenici și organotelurici au atras recent atenție ca noi reactanți pentru sinteze, multe din specii cu masă moleculară mică sînt extrem de mirositoare și toxice. Imobilizarea unor asemenea reactanți pe rășini polimere îndepărtează nu numai dificultățile provenite de la volatilitatea compușilor, ci adaugă anumite avantaje, cum ar fi simplificarea mînuirii produselor și recircularea reactanților folosiți. În articol se descrie prepararea unor selenoxizi și teluroxizi de diaril legați de polistiren și unele din proprietățile lor, accentuîndu-se cele oxidative. Astfel, în condiții blînde, ei oxidează tioli la disulfuri, fosfine la fosfinoxizi, hidrochinona și catechina la *p*- și *o*-benzochinone, tiocetone la compuși oxo, la teluroxizi constatîndu-se condiții mai blînde și durate mai mici de lucru decît la selenoxizi. De asemenea, permit noi reacții, dependente de solvent, ale tioamidelor, inclusiv tioureelor, la 1,2,4-tiadiazoli sau la nitrili. Metodele prezentate, folosind ca reactanți selenoxizi și teluroxizi de diaril pe suport de polimer se caracterizează printr-o largă aplicabilitate, înaltă selectivitate și simplitate operațională.

HU, N. X., ASO, Y., OTSUBO, T. și OGURA, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 879—884.

E.B.

Oxidarea alcoolilor și eterilor cu ajutorul sistemului bromat de sodiu—acid bromhidric. Recent s-a stabilit că bromitul de sodiu ($NaBrO_2$) este un bun reactant în sinteze organice. În timpul cercetărilor lor cu privire la utilitatea în sinteze a bromitului de sodiu, autorii au găsit că, în prezență de acid bromhidric, bromatul de sodiu ($NaBrO_3$) poate fi folosit drept un adecvat agent de oxidare și de bromurare, ca și bromitul de sodiu. În prezenta lucrare se descrie esterificarea unor alcooli primari sau eteri simpli, lactonizarea unor α, ω-dioli sau eteri ciclici și oxidarea unor alcooli secundari la cetone folosind sistemul bromat de sodiu — acid bromhidric. Reacțiile au loc în condiții blînde, iar randamentele realizate sînt bune.

KAJIGAESHI, S., NAKAGAWA, T., NAGASAKI, N., YAMASAKI, Y. și FUJISAKI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 747—750.

E.B.

Reacția Schmidt a unor acizi aromatici. Reacția Schmidt a acidului ftalic, în acid sulfuric 90—98%, conduce la acid antranilic și la azotura acidului antranilic (produse principale), printr-un proces pentru care este implicată ca intermediar 3,1-benzoxiazin-2,4-(1H)diona. Benzimidazol-2-ona apare în cursul acestei reacții printr-un proces secundar, din antranilazidă; ea este produsă de asemenea prin fotoliza antranilazidei. În condițiile reacției Schmidt, 1,2,3-benzotriazil-4(3H)-ona dă *o*-azidobenzamidă. În condiții similare, lactolul acidului 4-formil-5-fenantroic dă 1-azapiren-2(1H)-ona și fenantren-4,5-dicarboximida, în timp ce acidul fenantren-4,5-dicarboxilic dă 1-azapiren-2-(1H)-ona. Acidul difenic duce la fenantridonă și 2,2'-diaminobifenil, în proporții dependente de concentrația acidului sulfuric.

REUDIGER, E. H., GANDHI S. S. ș.a., Can. J. Chem., 64, nr. 3, mart. 1986, p. 577—579.

T.S.

Cicloadiții cu izocianați — posibilități de reacție, cinetică, mecanisme. Izocianații reacționează cu cei mai diferiți compuși, prin cicloadiție, deschizîndu-se astfel căi de sinteze pentru o serie de heterocicluri. Reacțiile de cicloadiție pot decurge atît după un mecanism ionic în mai multe trepte, cît și după unul periciclic concentrat. Din datele cinetice destul de puține, disponibile reiese că izocianații electrofili manifestă o reactivitate comparabilă celei a dipolarofilelor acetilenice, respectiv a derivaților etilendicarbonilici. Cicloaducții izocianaților pot fi produși inițiali pentru alte reacții și pot apărea ca produse intermediare reactive în transformările catalizate nucleofil ale izocianaților. O lărgire cuprinzătoare a acestor cunoștințe va deschide noi posibilități pentru cataliza reacțiilor izocianaților.

NOACK, R. și SCHWETLICK, K., Z. Chem., 26, nr. 4, apr. 1986, p. 117—127.

A.W.

Reacții noi în chimia dezoxiaminozaharurilor și a antibioticelor conținînd hidrați de carbon. Autorii prezintă metodele lor elaborate în ultimul deceniu pentru sinteza ce demonstrează structura L-ristozaminei (3-amino-2,3,6-tridezoxi-L-ribo-hexopiranozei) și pentru obținerea altor stereoizomeri ai ei, care intervin în antibiotice, precum și diferitele posibilități legate de formarea funcțiilor dezoxi și amino ale hidraților de carbon. Printre altele, articolul tratează procedeul Barton de reducere, cel al lui Hanessian de scindare selectivă a inelului acetalilor benzilidenici, la fel ca și unele tipuri ale reducerii stereospecifice utilizate la prepararea dezoxizaharurilor, pe urmă metoda de glicozilare utilizată la obținerea componentelor heterodizaharidice ale antibioticelor aparținînd grupei vancomicinei. În afară de aceasta, se prezintă cîteva transformări ale dezoxiaminozaharurilor în compuși heterociclici și în compuși carbociclici de mare importanță biologică. Autorii propun un nou mecanism pentru reducerea Ferrier a dezoxi-hex-5-eno-piranozidelor.

SZTARICSKAI, F., PELYVÁS, I. și BOGNAR, R., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 4, apr. 1986, p. 147—161.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Probleme de interfață la separarea solid/lichid. La separarea solid/lichid se manifestă în mod special forțele de interfață, respectiv de atracție și de respingere între particulele de solid într-un lichid. Acest joc al forțelor este reprezentat astăzi în mod general ca o desfășurare de potențial. Potențialul de interacțiune reprezintă conținutul de energie rezultat, la apropierea particulelor, din forțele de respingere și de atracție, respectiv, este alcătuit din respingerea electrostatică și atracția van der Waals. Din păcate, aceste forțe care se manifestă la interfața solid/lichid nu au format obiectul unei investigii științifice riguroase, pînă în prezent. Faptul că influențele de interfață sînt totdeauna

prezente la separarea solid/lichid este discutat în articol prin exemple ilustrative: la filtrare, la spălarea turtelor de filtrare, la uscarea turtelor de filtrare, la sedimentare. O problemă centrală pentru separare solid/lichid este ca solidul care trebuie separat să fie prezent într-o formă adecvată încă la formarea lui prin cristalizare sau filtrare. Un exemplu important pentru o valorificare dirijată a forţelor de interfaţă sînt agenţii de coagulare. La discutarea problemelor de interfaţă la separarea solid/lichid, multe din întrebările ridicate au rămas deschise.

GÖSELE, W., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 3, mart. 1986, p. 169—175.

E.B.

Unipak — o umplutură regulată pentru procese de separare a materialelor pe cale termică. Unipak este o nouă umplutură orînduită, formată din metal laminat, ţesătură de sîrmă, tablă sau ceramică cu conducere definită a fazei gazoase şi lichide, folosită drept umplutură de coloane pentru instalaţii de separare de materiale. Este aplicat în special pentru probleme de rectificare, absorbţie şi desorbţie şi în ingineria de reacţie. Este deosebit de avantajos pentru separări care necesită un număr mare de etape teoretice, separări de substanţe sensibile la temperatură, procese de absorbţie cu încărcături mici de lichid. Pe baza sistemelor aer—apă/absorbţie de NH_3 şi desorbţie de CO_2 şi ciclohexan-*n*-heptan s-a făcut o comparaţie între această nouă umplutură şi alte umpluturi moderne, parametrii de comparaţie fiind pierderea de presiune şi eficienţa de transfer de masă în dependenţă de viteza gazului, respectiv factorul F. A rezultat că, la rezultate de transfer de masă analoge sau mai bune, Unipak manifestă pierderi de presiune mai mici pe metru de înălţime a umpluturii, respectiv unitate de acţiune de separare, astfel încît pierderile de presiune în interiorul umpluturii sînt mai mici cu un factor 1,4—1,7. Prin aceasta, capacitatea de încărcare cu faza gazoasă şi deci trecerea, sînt, în comparaţie cu alte umpluturi, la Unipak cu 10—50% mai mari, la încărcături de lichid de 5—20 $m^3 . m^{-2} . h^{-1}$.

WINKLER, K., SCHWARZ, E., STORZ, F., ZAHN, A., GRABBERT, G. şi STRASSBERGER, L., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 5, mai 1986, p. 198—200.

E.B.

Sistem de automatizare, dirijat prin microcomputer, pentru un cuptor tubular. Cu ajutorul unui microcomputer pot fi realizate concepte pentru dirijarea unui proces în cuptoare industriale. care reprezintă o contribuţie esenţială la deschiderea unor rezerve pentru gospodăria energiei în dinamica conducerii procesului. Conducerea optimă din punctul de vedere al gospodăririi energiei, ţinînd seamă de situaţia unor perturbaţii şi de posibilităţile de control, a cuptoarelor industriale necesită o structură adecvată de automatizare. În articol este descrisă realizarea unei asemenea structuri pentru un cuptor tubular. Baza pentru hardware în cazul microcomputerului este o instalaţie „ursadat 5000" a sistemului „ursatron 5000" de la VEB Kombinat Elektroapparatewerk (KEAW) „Friedrich Ebert" Berlin Treptow. Pornind de la acest concept de automatizare şi a configuraţiei hardware date, a fost conceput şi dezvoltat un sistem de software de funcţionare şi aplicare. Sînt prezentate părţile esenţiale ale acestui sistem.

SCHULZ, R., DÖSCHNER, CH., KRÜGER, H., NEIDEL, W. şi PAUL, G., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 5, mai 1986, p. 187—192.

E.B.

Modele zonale de calcul pentru interpretarea, şi evaluarea zonei de radiaţie în cuptoare tubulare de cracare folosind un model de reacţie intern. În industria chimică, tratamentul termic, respectiv termo-catalitic al hidrocarburilor necesită cuptoare tubulare. Referitor la consumul total de energie, printre cuptoarele tubulare, predomină cuptoarele tubulare de cracare. Ca urmare, calcularea termotehnică a acestora necesită deosebită atenţie. Pentru rezolvarea unor probleme legate de acest aspect, se folosesc modele parţiale pentru procesele de reacţie în spaţiul de combustie şi în tubul de reacţie. Aceste modele trebuie să fie legate între ele din punct de vedere fizico-matematic. Un asemenea model complex poate fi un ajutor la proiectarea, respectiv evaluarea cuptoarelor tubulare de cracare. La aplicarea modelelor complexe, care cuplează modelele termotehnice zonale cu modelele diferenţiale de reacţie, apar o serie de probleme specifice de care trebuie să se ţină seamă. Pe două exemple tipice (reformator cu vapori de apă şi cuptor de piroliză) sînt discutaţi parametrii principali (profilurile de temperatură, căldură şi conversie) şi este verificată exactitatea calculului.

SOLKA, H.-CH., PAUL, G. şi NEIDEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 5, mai 1986, p. 192—195.

E.B.

Pompe şi compresoare sub presiuni ridicate — rezistenţă, etanşări, uzură. Procesele la presiuni ridicate sînt legate de cerinţe speciale cu privire la materiale, aparate şi maşini. Cele mai multe probleme în instalaţiile de presiuni ridicate sînt puse de maşinile care produc presiuni sau lucrează sub presiuni, cum sînt pompele şi compresoarele. Sub presiune ridicată se înţelege, în sensul ingineriei chimice, domeniul între 100 şi 4000 bar. Articolul reprezintă o privire de ansamblu referitoare la caracteristicile, stadiul actual şi tendinţele construcţiilor de maşini sub presiuni ridicate şi o discutare a punerii unor probleme. Limitarea discuţiilor la pompe şi compresoare nu micşorează privirea de ansamblu, ţinînd seamă că şi alte maşini care lucrează sub presiuni ridicate, ca de exemplu extruderele, agitatoarele sau presele, prezintă aceleaşi probleme de detaliu. Astfel, sînt discutate: metodica producerii presiunii, caracteristicile diferitelor pompe (pompe oscilante de refulare, pompe rotative de refulare, pompe centrifuge) şi compresoare. Privirea de ansamblu asupra pompelor şi compresoarelor sub presiuni ridicate subliniază domeniile şi limitele de aplicare, constatîndu-se o tendinţă pentru sisteme fără scurgere. Ca probleme speciale ivite la maşini sub presiuni ridicate se discută rezistenţa părţilor constructive, etanşările şi uzura.

VETTER, G., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 3, mart. 1986, p. 183—195.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Anozi nedestructibili pe bază de titan, protejaţi cu o peliculă oxidică de fier — paladiu. S-au cercetat caracteristicile electrochimice ale anozilor din titan acoperiţi cu o peliculă din Fe_2O_3 cu adaos de PdO (între 2,5 şi 30% atomice Pd). S-a constatat că adaosul de Pd duce la scăderea supratensiunii oxigenului şi a clorului pe anozii de tipul studiat. În industria clorului pe baza electrolizei NaCl, folosirea anozilor de Ti cu acoperiri de Fe—Pd duce la creşterea randamentului de obţinere a clorului. În electroliza soluţiilor acide, prin utilizarea anozilor de titan, în care pelicula oxidică de Fe—Pd este depusă pe un substrat de $FeSn_2$, se realizează o creştere a stabilităţii la coroziune a anozilor, care duce la prelungirea duratei de exploatare a acestora.

GURIEVA, L. N., şi RAZINA, N. F., J. Pricl. Him., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 543—549.

G.G.

Electroliză cu neutralizarea catolitului. În celule cu diafragmă au fost efectuate mai de mult „carbonizări în situ", procedeu utilizat şi în celulele convenţionale cu membrană. Recenta dezvoltare a electrolizei cu membrană a clorurilor alcaline tinde la micşorarea rezistenţei electrice prin reducerea distanţei dintre electrozi fie depunînd direct straturi poroase electrocatalitice pe membrană (procedeul cu electrolit polimer solid (SPE = „Solid-Polymer-Electrolyte"), fie realizînd prin presare electrozi permeabili, ca plasele, sitele, metalele laminate (procedeul „Zero-Gap"). La electroliza cu SPE şi la cea „Zero-Gap" se constată, în condiţiile unei „transformări" in situ", o migrare mai accentuată în sens invers a ionilor HO^- decît la procedeul cu membrană, convenţional, ceea ce duce la scăderea randamentului de curent catodic şi anodic. Concluzia cercetărilor de pînă acum este aceea că recurgerea la reacţii „in-situ"

conferă avantaje electrolizei de cloruri alcaline atunci cînd se urmăreşte în primul rînd producerea de clor, neexistînd o cerere directă pentru produsul cuplat, NaOH. Pentru economia de energie prezintă importanţă atît configuraţia electrozilor, cît şi concentraţia catolitului, alături de natura catolitului produs (Na_2SO_4, $NaHSO_4$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3, $NaOOCCH_3$ şi $Na_2C_2O_4$).

BRÜCKEN, TH., JÖRISSEN, J. şi SIMMROCK, K. H., Chem. Ind., nr. 4, apr. 1986, p. 256—258.

A.W.

Cercetarea procesului de reducere a dioxidului de sulf cu metan pe catalizatori de aluminiu—crom. Elaborarea unui procedeu raţional de valorificare a gazelor reziduale cu conţinut de SO_2, cu obţinere de sulf elementar, constituie una dintre problemele cele mai actuale de valorificare complexă a materiilor prime şi de protecţie a mediului. S-a stabilit că utilizarea catalizatorilor industriali de aluminiu-crom de tipul K-5, în faza de reducere a SO_2 cu CH_4, permite efectuarea procesului la temperatura de 750°C. Folosind gaze cu un conţinut de 9—12% SO_2 (din cuptoare de fluidizare) şi cu 15—20% SO_2 (din cuptoare cu suspensie), s-au realizat randamente de conversie a SO_2 în S elementar de 93—96%. Prezenţa vaporilor de apă în amestecul gazos iniţial duce la scăderea randamentului de transformare în S şi la creşterea conţinutului de H_2S în produsele de reacţie.

AHMEDOV, M. M., SAHTAHTINSKI, G. B., AGAEV. A. I. şi GHEZALOV, S. S. J. Pricl. Him., 59, nr. 3, mart. 1986, p. 504—508.

G.G.

Cercetarea reacţiei dintre acidul sulfuric şi soluţiile solide pe bază de metavanadaţi de calciu şi de mangan. În legătură cu îmbunătăţirea tehnologiei de prelucrare a zgurelor vanadifere, s-a cercetat acţiunea acidului sulfuric asupra soluţiilor solide cu conţinut variabil de $Ca_{1-x}Mn_x(VO_3)_2$ şi $Mn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$. S-a stabilit că randamentul de trecere al vanadiului în soluţie este influenţat de valoarea *p*H-ului, temperatură, durata reacţiei şi de concentraţia manganului în scluţia solidă. La valori ale *p*H = 0—1, dizolvarea vanadaţilor este practic totală. În domeniul *p*H = = 1,8—3,5, randamentul de extracţie a vanadiului creşte proporţional cu creşterea conţinutului de mangan în soluţii solide.

STREPETOV, S. V., DOBOŞ, V. G., SURAT, L. D. şi FOTIEV, A. A., J. Pricl, Him, 59, nr. 3, mart. 1985, p. 491—495.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

MEDICAMENTE. LACURI ŞI VOPSELE

Condensarea uscată — un nou procedeu în tehnologia acizilor graşi. În domeniul tehnologiei de uleiuri şi acizi graşi sînt uzuale procese la 3—10 torr presiune absolută şi prezenţa de vapori injectaţi. Vidul este produs în mod normal cu ajutorul unor injectoare de abur, în care comprimarea de la 3—10 torr la 25—30 bar se realizează prin intermediul unor cantităţi importante de abur de forţă, înainte de a avea loc o condensare în sistem direct sau indirect. Condensarea uscată este un procedeu, în care aburul secundar condensează sub formă de gheaţă pe ţevi răcite cu amoniac la aproximativ —10°C. În pelicula de gheaţă se includ şi urme de acizi graşi sau alte substanţe volatile. Gazele inerte pot fi condensate prin suflante cu refularea forţată pînă la presiunea atmosferică. La intervale de 30 de minute, răcirea suprafeţelor este întreruptă automat, iar pelicula se desprinde prin topire. Această metodă reprezintă o considerabilă economie de energie. Cantităţile mici de condensate antrenate pot fi separate cu uşurinţă în apă şi acizi graşi. În felul acesta, poluarea mediului ambiant prin condensatoarele cu injecţie este evitată. În articol se expun constatările făcute în cursul unui an de exploatare a unei instalaţii industriale de fracţionare a acizilor graşi utilizînd un asemenea sistem de condensare uscată cu vid.

NIELSEN, K. S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 3, mart. 1986, p. 96—97.

A.W.

Şansele de viitor ale unei utilizări electrochimice a cărbunilor. Ideea unei utilizări electrochimice a cărbunilor are o veche tradiţie şi a fost emisă încă acum 100 de ani de Ostwald. Cu propunerea unei obţineri de hidrogen prin electroliza unor suspensii acide de cărbuni, în anul 1979, au fost impulsionate în diferite locuri noi activităţi de cercetare în acest domeniu. Pornind de la consideraţii termodinamice principiale şi pe baza cunoaşterii comportării la reacţii ale unor substanţe-model similare cărbunilor, în articol este evaluat critic potenţialul unor alternative de procedee electrochimice pentru obţinerea celor trei clase importante de produse petrochimice primare: gaz de sinteză, compuşi alifatici şi compuşi aromatici. Eficienţele termice şi randamentele realizate la gazeificare electrochimică, obţinerea catodică a compuşilor alifatici şi degradarea oxidativă a cărbunilor sînt comparate cu cele înregistrate la procedeele convenţionale. Sînt discutate şansele de viitor ale procedeelor prezentate.

KOCHANEK, W. şi KREYSA, G., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 5, mai 1986, p. 372—379.

E.B.

Recuperarea hidrocarburilor clorurate din deşeuri industriale prin utilizarea unui aparat rotativ cu peliculă. Recuperarea hidrocarburilor clorurate din deşeuri industriale a fost realizată într-un evaporator rotativ cu peliculă prevăzut cu un rotor special cu paletele montate pe ax prin articulaţie. Conţinutul de hidrocarburi clorurate al reziduului era de cel mult 1%, ceea ce permite distrugerea acestuia fără poluarea mediului ambiant. Puritatea hidrocarburilor clorurate obţinute sub formă de distilat corespundea celei prevăzute, fiind de 97—98%, ele putînd fi astfel direct reutilizate. Cheltuielile de regenerare raportate la 1 kg de hidrocarbură clorurată constituie 10—70% din preţul ei comercial.

BERKES, R., SZABÓ, P., UJHIDY, A., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 4, apr. 1986, p. 128—133.

A.W.

PETROL. PETROCHIMIE

Probleme de modelare la reformarea unor fracţiuni de benzine, cu luarea în consideraţie a efectelor de transport. Pornind de la o discutare a punctelor de vedere generale cu privire la modelarea ingineriei de reacţie, se prezintă problematica pentru cazul des întîlnit în industria chimică a reacţiei catalitice în fază lichidă într-un reactor cu pat fix. Pe exemplul procesului de reformare, se explică strategia de modelare la sisteme complexe de reacţii. Se arată că la investigarea şi modelarea proceselor de cataliză eterogenă trebuie să se ţină seamă de influenţa reciprocă a cineticii şi proceselor de transfer. Tipul parametrilor este dependent de scopul modelării şi specificul procesului. Este evaluată influenţa proceselor de transport în reactorul industrial asupra rezultatului la funcţionare. Se conclude că, pentru dimensionarea unui reactor industrial, se poate aplica modelul monodimensional cvasiomogen. Neidealităţile fluidodinamice în reactor nu influenţează, la condiţii de funcţionare date, rezultatul la funcţionare în mod accentuat şi pot fi compensate printr-o mică ridicare de temperatură a componentelor de alimentare. Condiţii puternic neideale de flux şi de repartiţie a porilor din catalizator trebuie să fie însă evitate, deoarece influenţa lor nu mai poate fi compensată.

SALZER, CH., PLATZER, B. şi EBERT, B., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 5, mai 1986, p. 205—209.

E.B.

Volumul reactorului echivalent. Utilizarea unor materii prime cu compoziţii tot mai diferite pentru obţinerea olefinelor prin cracare necesită cunoaşterea comportării cinetice a fracţiunilor petroliere şi a hidrocarburilor pure. În acest scop a fost definit un factor generalizat, bazat pe conceptul volumului reactorului echivalent. Acesta permite calcularea coeficienţilor globali de reacţie de ordinul întîi pentru alimentări a căror comportare la cracare nu este complet cunoscută. Indiferent de fracţiunea folosită la alimentare, este suficientă cunoaşterea profilelor de tempera-

tură şi presiune şi diluţia cu abur. Deoarece în instalaţiile industriale aceste profile nu sînt uşor cunoscute, parametru derivat din compoziţia efluentului din reactor, care s-a stabilit, reprezintă satisfăcător factorul propus este raportul propan: propenă.

GUERRERI, G., Riv. dei Comb., **40**, nr. 1, ian. 1986, p. 3—9.

T.S.

COROZIUNE

Coroziunea şi protecţia contra coroziunii în sisteme cu noi suporturi de energie şi carburanţi. Suporturile de energie secundară, ca metanol, etanol, hidrogen şi biogaz, obţin însemnătate crescîndă pentru înlocuirea suporturilor de energie primară cărbune, ţiţei şi gaze naturale. Obţinerea lor se bazează pe transformarea energiei primare neregenerabile (cărbuni, ţiţei, gaze naturale, energie nucleară) sau energiei regenerabile (biomase, energie solară). Deosebit de actuală este înlocuirea carburanţilor convenţionali prin carburanţii de substituţie metanol şi etanol. În articol se prezintă o analiză cu privire la producerea, mînuirea şi aplicarea acestor noi suporturi de energie, pentru lămurirea stadiului actual de cunoştinţe referitoare la tehnologia materialelor şi la problemele coroziunii şi protecţiei contra coroziunii. Pe baza unor exemple alese, sînt descrise o serie de probleme rezolvate şi nerezolvate referitoare la diversele aspecte legate de suporturile de energie secundară menţionate. O serie de probleme pot fi rezolvate prin tehnologiile convenţionale (producţia de etanol şi de biogaz). Altele necesită lucrări de dezvoltare suplimentare (producţia de metanol; etanolul şi metanolul cu rol de carburanţi de substituţie). Problemele din cadrul tehnologiei hidrogenului drept suport de energie sînt cunoscute şi rezolvabile la mînuirea hidrogenului; ele au rămas, însă, nerezolvate la procese speciale de producţie, cum sînt procesele-hibrid cu acid sulfuric. La analiza problemelor legate de materiale şi de coroziune, este adecvat să se pornească de la conceptul de sistem de coroziune, prin acesta înţelegîndu-se combinarea unui material cu mediul, împreună cu toate datele şi condiţiile relevante din punct de vedere fizico-chimic şi tehnologic. În multe cazuri, din cunoaşterea unui sistem de coroziune pot fi deduse direct măsurile care trebuie luate contra coroziunii. Pe baza exemplelor alese, în articol se arată că la procesul de producţie sau la aplicarea unui suport de energie trebuie să se ţină seamă de o multitudine de sisteme de coroziune, deoarece, pe lîngă diferitele materiale şi medii, rol important au şi parametrii de sistem, cum sînt temperatura, presiunea, concentraţia componentelor agresive şi solicitările mecanice, la care se adaugă faptul dacă sistemul de coroziune este deschis sau închis (în sens termodinamic).

HEITZ, E., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 5, mai 1986, p. 357—363.

E.B.

Coroziunea fierului şi a aliajelor de fier în acid sulfuric în condiţii de exploatare dificile şi atenuarea ei. În articol se relatează rezultatele unui studiu privind eficienţa de protecţie a oţelului moale şi a unui oţel inoxidabil A1S1 304 în acid sulfuric exercitată de inhibitorul DX-A recent elaborat. Drept materie primă pentru obţinerea inhibitorului s-a utilizat o aldehidă superioară, care a fost pusă să reacţioneze cu amoniac lichid. Faza superioară a produselor de reacţie s-a tratat cu carbonat de amoniu şi s-a refluxat patru ore, rezultînd DX-A, ca o soluţie viscoasă. Parametrii luaţi în considerare în cursul experienţelor efectuate, anume: influenţa concentraţiei inhibitorului, efectul concentraţiei acidului (pînă la 36 n), durata de expunere şi efectul temperaturii (30°—90°C) au arătat că o concentraţie de 1% a inhibitorului a oferit o protecţie de 99,23% a oţelului moale şi una de 99,26% a oţelului inoxidabil, protecţia rămînînd eficientă pînă la temperatura de 80°C. Energia de activare descreşte cu utilizarea inhibitorului şi, în mod paradoxal, descreşte şi viteza de coroziune. Autorul explică acest fenomen prin acoperirea progresivă a suprafeţei metalului cu inhibitorul.

DHIRENDRA, Korrosion, **17**, nr. 2, 1986, p. 63—71.

A.W.

Încercări de durată cu sisteme de acoperire cu vopsea, în condiţii de expunere în aer liber, în industria chimică, la VEB „Otto Grotewohl" Böhlen. Acoperirea cu vopsea aplicată cu cea mai mare grijă pe rezervorul de apă al conteinerului de gaze combustibile, în conformitate cu cunoştinţele de la nivelul anului 1966, a fost analizată, după testări intermediare, în detalii, în 1984, determinîndu-se grosimea filmului uscat, coroziunea pătrunsă, gradul de conservare şi putere de adeziune în funcţie de tratamentul de suprafaţă şi sistemul de vopsea. Drept rezultat, s-au obţinut informaţii privind eficacitatea diferitelor sisteme de vopsire în condiţiile de coroziune atmosferică din apropierea instalaţiilor chimice. O importanţă deosebită prezintă sistemele de vopsea pe bază de policlorură de vinil. Articolul oferă date amănunţite cu privire la microclimat, starea iniţială a suprafeţelor de oţel şi tratamentul lor preliminar, modul de aplicare a vopselei, sistemele de acoperire folosite şi anume: ulei + răşină alchidică, gudron + răşină epoxidică, clorbuna, Vinoflex + PC.

PREUSSER, V., Korrosion, **17**, nr. 2, 1986, p. 72—85.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Degradarea continuă a fenolului. Unele ape reziduale industriale, în special cele de la instalaţiile de înnobilare a cărbunelui, pot conţine substanţe fenolice în concentraţii de pînă la 6 g/l. La diferiţi fenoli foarte toxici, degradarea biologică nu este întotdeauna posibilă în mod simplu. În literatură se descriu o serie de factori care pot influenţa degradarea biologică, printre care natura şi concentraţia fenolilor, dar şi *p*H-ul mediului, respectiv al apei reziduale, conţinutul lor în compuşi organici şi aprovizionarea cu oxigen. Deşi se cunosc încă din 1969, respectiv 1975, instalaţii de decantare pentru degradarea fenolilor, care funcţionează cu succes, la concentraţii de fenoli mai mari există pericolul unei antrenări prin spălare, sau al unei deteriorări a microflorei apei reziduale. În cursul cercetărilor autorilor s-a văzut că drojdii de *Pseudomonas* sau de *Cryptococcus* pot supravieţui la concentraţii de fenol de pînă la 15 g/l, dacă sînt adsorbite în cărbune activ. În prezenta comunicare, se relatează despre cercetările făcute pe celule de *Pseudomonas Putida* P8 imobilizate în hidrazidă poliacrilamidică (PAAH) şi cultivate continuu într-un reactor cu coloană de bule, în sistem fluidizat. Studiile s-au făcut în mediu steril mineral, în ape reziduale comunale, în ape reziduale nesterile, urmărindu-se influenţa unor surse de cărbuni necunoscute, inclusiv a unor şocuri de fenol. S-a constatat, printre altele, că în anumite condiţii are loc o pătrundere a unor microorganisme generatoare de micelii în interiorul perlelor de PAAH. Performanţele stabile de degradare, chiar în cazul prezenţei unor crezoli şi clorfenoli permit să se întrevadă posibilitatea utilizării procedeului în practică.

BETTMANN. H. şi REHM, H. J., Chem. Ind. nr. 4, apr. 1986, p. 278 281.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Securitatea instalaţiilor chimice de producţie cu ajutorul tehnicilor electronice, de măsurare, de dirijare şi de reglare. Şi în industria chimică, raţionalizarea şi optimizarea producţiilor au condus la întroducerea crescîndă a tehnicilor de automatizare. Aceste tehnici pot avea structuri foarte complexe şi sînt realizate cu dispozitive din tehnicile electronice de măsurare, de dirijare şi de reglare. După VDI/VDE 2180, fasciculul 3, dispozitivele electronice de măsurare, de dirijare şi de reglare, EL/MSR („Elektro-/Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik"), sînt clasificate în dispozitive operaţionale, de control şi de protecţie. Clasificarea este recomandabil să fie efectuată într-o fază timpurie de planificare. De asemenea este util ca dispozitivele EL/MSR de protecţie să fie considerate separat de celelealte dispozitive EL/MSR. Întrucît un echipament industrial lipsit complet

de erori nu poate fi realizat în practică, trebuie avute în vedere erorile la dispozitivele EL/MST de protecţie şi influenţa lor asupra funcţiei de protecţie. În acest sens trebuie să se facă o distincţie între erorile care pot interveni în cazul unui dispozitiv EL/MSR de protecţie. După DIN 19237 se deosebesc: erori active, adică erori care, fără condiţiile stabilite după program, reduc disponibilitatea instalaţiei chimice pentru producţie, de unde şi denumirea lor de erori reducătoere de funcţionare; erori pasive, adică erori care, cu toate condiţiile realizate după program, blochează funcţiunile de dirijare a producţiei, de unde şi denumirea lor de erori blocante sau stînjenitoare de funcţionare. Pentru conceptul total al unui echipament EL/MSR de protecţie este bine să se ia măsuri pentru împiedicarea şi stăpînirea erorilor, care, însă, trebuie considerate de la caz la caz, din punct de vedere atît tehnic cît şi organizatoric.

DE HAAS, K., MAGIN, R. şi STORK, H., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 3, mart. 1986, p. 177—182.

E.B.

DIVERSE

Tehnologia spaţiului pur. Puritatea este un factor de calitate primordial pentru multe produse ale chimiei şi farmaciei. La un număr crescînd de produse chimice nu se cere, însă, astăzi numai puritatea lor chimică, ci se întreabă şi de conţinutul de impurităţi sub formă de particule. Asemenea impurităţi stînjenesc calitatea produsului, chiar dacă sînt inerte din punct de vedere chimic sau nu pot fi detectate cu metode analitice uzuale. Ca impurităţi perturbante se consideră particule de dimensiuni chiar submicronice. Şi în aerul atmosferic pur se pot măsura conţinuturi de 100 000 particule > 0,3 μm/l. Procedeele care apară produsele chimice de impurificare cu particule aduse de aer sau condiţionate de proces sînt cuprinse în noţiunea „tehnologia spaţiului pur". După sursele de impurificare (aer şi clădiri; personal; maşini; mijloace de producţie), tehnologia spaţiului pur se clasifică în respectivele domenii de lucru. Protecţia împotriva particulelor purtate de aer a atins în prezent un stadiu înalt. Puritatea instalaţiilor de proces poate fi îmbunătăţită prin automatizare şi integrarea unor instalaţii de tehnică „Laminar-Flow". Una din cele mai importante premize pentru controlul impurităţilor purtate de aer în tehnica industrială a fost creată prin dezvoltarea aparatelor optice pentru numărat particule. Cerinţele de puritate şi analitica particulelor au cuprins şi în cazul lichidelor particule de dimensiuni submicronice. Numărătorul de particule permite măsurarea raţională a unor particule de mărimi de circa 0,5 μm. El poate avea o sensibilitate la măsurare în domeniul valorilor date pentru apa ultrapură. Sînt în pregătire sisteme de clasificare pentru puritatea lichidelor. La produsele în formă de pulbere, impurificarea depinde de diferitele surse de particule din întregul proces de producţie. Factorul de calitate „controlul particulelor" nu poate fi verificat satisfăcător printr-un simplu control final. De aceea, în locul controlului de calitate uzual pe produsele finite, la cerinţe ridicate de puritate intervine un sistem de asigurarea calităţii, care cuprinde întregul proces de producţie.

GAIL, L., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 3, mart. 1986, p. 204—209.

E.B.

Baterii solare cu calcogenuri. Se face o trecere în revistă a calcogenurilor, materiale ieftine şi stabile chimic în mediu alcalin/acid, mai puţin cercetate pentru utilizarea lor în bateriile solare. Sînt date valorile limită ale benzii de conducţie (E_c) şi de valenţă (E_v), calculate folosind metoda Butler-, Ginley pentru unele dintre calcogenuri. Au fost calculate teoretic potenţialele de fotodescompunere pentru reacţiile de coroziune catodică şi anodică. Se sugerează că As_2S_3, As_2Te_3, Bi_2S_3, HgS, SnS_2 şi Sb_2S_3 sînt catodic stabile şi pot fi folosite în bateriile solare. Sînt descrise de asemenea unele proprietăţi fotoelectrice ale SnSe şi SnS.

SHARON, M., BASAVASWARAN, K. şi SATHE, N. P., J. Sci. Ind. Res., 44, nr. 11, noiem. 1985, p. 593—598.

T.S.

Răşini şi adezivi polimerici din lignină. Apele mame sulfitice constituie o sursă potenţială de lignină pentru utilizarea în obţinerea de produse polimerice, îndeosebi adezivi. În prezent, acestea nu sînt utilizate şi generează poluarea în jurul fabricilor de hîrtie, fibre artificiale etc. În articol se discută direcţiile principale de utilizare a soluţiilor mame sulfitice şi se examinează posibilitatea utilizării lor în producerea adezivilor polimerici pe baza studierii corelaţiilor structură-proprietăţi. Se fac propuneri pentru utilizarea corespunzătoare a apelor mame sulfitice.

BERA, S. C., PILLAI, C. K. S. şi SATYANARAYANA, K. G., J. Sci. Ind. Res., 44, nr. 11, noiemb. 1985, p. 599—606.

T.S.

Utilizarea teoriei statului la rînd pentru planificarea sistemelor analitice. Teoria statului la rînd se pretează la planificarea laboratoarelor servind pentru analiza unor serii de probe. Soluţia analitică a acestei probleme este binecunoscută pentru cazul cînd, distribuţia intervalelor de timp dintre sosirea probelor de analizat şi a timpilor de servire este cunoscută, iar datele sînt independente între ele. Dacă nu este satisfăcută condiţia independenţei, nu este posibilă decît soluţia numerică. Autorii au elaborat un algoritm pentru utilizarea metodei numerice, care este prezentat printr-un exemplu practic. Funcţionarea sistemului chimico-analitic a fost modelată şi datele statistice au fost prelucrate cu ajutorul programului de calculator scris pe baza algoritmului. Pe baza datelor obţinute s-a planificat un sistem pentru analiza a 50 000 probe pe an.

PAP, T. şi LEISZTNER, L., Magy. Kém. Folyoirat, 92, nr. 4, apr. 1986, p. 161—166.

A.W.

Influenţa configuraţiei sterice a unor derivaţi ai aminoacidului N^{α}-lauroilic asupra activităţii lor antimicrobiene. Lucrarea reprezintă o încercare de a stabili dacă configuraţia sterică a resturilor de aminoacid din esterul metilic al N^{α}-lauroilargininei şi al N^{α}-lauroillizinei poate influenţa efectul lor antibacterian. În acest scop s-au preparat esterul metilic al N^{α}-lauroil-D-argininei, al N^{α}-lauroil-DL-argininei şi al N^{α}-lauroil-DL-lizinei. S-a măsurat activitatea lor antimicrobiană, comparînd-o cu cea prezentată de derivaţii esterilor metilici de N^{α}-lauroil-L-arginină şi N^{α}-lauroil-L-lizină. Rezultatele obţinute arată că mecanismul de acţiune al acestor derivaţi de aminoacid N^{α}-lauroilic asupra celulelor de bacterii nu este influenţat de stereochimia compusului.

INFANTE, M. R., MOLINERO, J., ERRA, P., JULIA, M. R., GARCIA DOMINGUEZ, J. J. şi ROBERT, M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 3, mart. 1986, p. 108—110.

A.W.

Conservarea preparatelor cosmetice pentru spumare şi duşuri. S-a verificat experimental eficacitatea antimicrobiană a şase conservanţi diferiţi într-un amestec model de spumant pentru baie. După inocularea unui amestec de germeni din germeni grampozitivi şi gramnegativi, precum şi dintr-o tulpină de ciuperci, s-a efectuat proba zero; probele conservate au fost depozitate la 20 şi 40°C şi s-a urmărit dezvoltarea germenilor. S-a constatat că combinaţia de *p*HB-ester este foarte puţin eficientă. Cloracetamida a manifestat la 20°C o acţiune moderată, în timp ce 5-brom-5-nitro-1,3-dioxanul, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diolul, metilizotiazolinona metilclorizotiazolinona şi formaldehida au fost cît se poate de eficienţi. Sub acţiunea acestor conservanţi, în 1—4 zile s-a atins sterilitatea chiar la 20°C. Chiar după patru inoculări repetate ale amestecului de germeni folosit, în decurs de 1—4 zile s-a ajuns la sterilitate.

SCHUSTER, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, nr. 6, 9 apr. 1986, p. 183—186.

A.W.

recenzii

M. TOMESCU: **Proprietăţile combustibililor şi lubrifianţilor pentru motoare de aviaţie.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, 300 pag.

Lucrarea examinează corelaţia dintre structura chimică a combustibililor şi lubrifianţilor şi proprietăţile fizico-chimice cerute de necesităţile reale ale motoarelor de aviaţie. Progresul spectaculos înregistrat în ultimele decenii în domeniul aviaţiei este datorat în mare măsură cunoaşterii din punct de vedere termodinamic şi cinetic a procesului de ardere din motor şi realizări de combustibil şi lubrifianţi cu caracteristici energetice şi proprietăţi de exploatare optime.

Volumul prezintă în mod unitar şi selectiv, într-o formă simplă şi accesibilă, informaţii privind obţinerea, compoziţia şi proprietăţile combustibililor şi lubrifianţilor utilizaţi în prezent, sau de perspectivă, pentru aviaţia civilă. Pentru interpretarea corectă a acestor corelaţii, sînt discutate pe parcursul a nouă capitole unele probleme legate de procesul arderii combustibililor lichizi, de formarea depunerilor în motor şi de uzura prin coroziune sub acţiunea gazelor de ardere, a impurităţilor din combustibil şi lubrifianţi, în prezenţa solicitărilor mecanice şi termice. O atenţie deosebită este acordată modificării compoziţiei şi proprietăţilor combustibililor şi lubrifianţilor în timpul depozitării şi în special utilizării, precum şi posibilităţile de îmbunătăţire a calităţii acestora prin folosire de aditivi. Pentru precizarea şi controlul calităţii, se descriu specificaţiile standardizate şi metodele de analiză prin testare în laborator, la standuri experimentale şi pe motoare reale a combustibililor şi lubrifianţilor folosiţi în aviaţia contemporană. Combustibililor şi lubrifianţilor pentru aviaţia contemporană li se impun cerinţe speciale, legate de regimul de temperaturi foarte joase sau foarte înalte, de solicitările mecanice complexe de procesele de oxidare şi de efectele corosive intense, de combaterea fenomenului de poluare atmosferică şi de respectarea unor indicatori economici. În cazul zborului supersonic, apar cerinţe speciale pentru combustibili legate de volatilitatea la altitudini înalte, de stabilitatea termică şi oxidativă, precum şi de asigurarea razei şi duratei maxime de zbor, care sînt determinate de densitatea şi de puterea calorică.

Lucrarea se adresează specialiştilor din construcţia, reparaţia şi exploatarea motoarelor de aviaţie, inginerilor şi cercetătorilor din industria de prelucrare a ţiţeiului şi de sinteză a aditivilor, chimiştilor din laboratoarele de analiză a produselor petroliere, studenţilor şi tuturor celor care au tangenţă cu aceste domenii.

D. I. MARCHIDAN

S. LEFTER: **Elemente de corespondenţă tehnică şi comercială în limba engleză, Practica operaţiunilor de export—import în industria chimică şi petrochimică.** Ministerul Industriei Chimice, IADTIC, Sector prezentare, Bucureşti, 1985, 706 pag.

Lucrarea, prima de acest fel apărută în ţara noastră, constituie un ghid util pentru lucrătorii care îşi desfăşoară activitatea în chimie şi petrochimie, dar poate fi folosită şi de alţi specialişti din alte domenii de activitate.

Volumul abordează, cu precădere, „informarea, clarificarea unor noutăţi, îmbogăţirea lexicului, precum şi legătura ce există între aspectul tehnic şi comercial".

Materialul tratat a fost divizat în trei părţi distincte.

În prima parte, sînt prezentate problemele de interes general, modalităţi de redactare a corespondenţei şi mijloacele de comunicare în relaţiile cu partenerii din exterior, ca, de exemplu: scrisoarea comercială, corespondenţă, secretariat, traducătorul — interpret, scrisori, circulare, publicitate, mesaje telex şi telegrafice, agenţi comerciali, reprezentanţi, vizite, deplasări, conferinţe, limba engleză, stiluri şi tendinţe.

În partea a doua, se prezintă operaţiile tehnice şi comerciale în ordinea succesiunilor logice sau a tratării în practică, cum sînt: cererea de ofertă, specificaţia tehnică, răspunsul la cererea de ofertă, oferta, avizarea ofertei şi corespondenţa precontractuală, referinţe tehnice şi comerciale, comanda, transmiterea comenzii, contractul, valabilitate, opţiune, intrarea în vigoare a contractului, preţ, condiţii şi modalităţi de plată, operaţii de facturare şi plată, termenul de livrare, ambalare şi marcare, expediere şi transport, asigurarea, calitate, performanţe, reclamaţii de calitate, asistenţa tehnică, recepţia obiectului contractului, penalizări, despăgubiri, garanţii, clauze restrictive şi protective, anexele contractului.

Partea a treia ocupă un spaţiu mai restrîns în lucrare: cuprinde tabele şi date tehnice utilizate în industria chimică şi petrochimică (unităţi fundamentale în sistemul internaţional de unităţi) multipluzecimali ai unităţilor în sistemul zecimal, unităţi industriale de măsură, unităţi tehnice de măsură, tabel de conversie pentru temperatură, elemente chimice, simboluri în matematică, chimie şi fizică, caracteristici fizice ale unor gaze pure, caracteristici fizice ale unor compuşi organici, substituenţi organici), un tabel de verbe neregulate mai des întîlnite în discuţii şi o listă de abrevieri. La sfîrşitul volumului, se prezintă o bibliografie selectivă.

Taxele sînt aranjate paralel, pe aceeaşi pagină, simetric, modelele în limba engleză şi traducerea sau parafrazarea în limba engleză, ceea ce uşurează asimilarea materialului. La unele capitole mai importante, se dau exerciţii, care ajută la redactarea unor lucrări curente.

Pentru a uşura cititorului localizarea textelor selectate şi a-i permite combinarea de fraze din pagini diferite, s-a numerotat fiecare entitate (propoziţii, fraze complete sau variante, elemente de glosar, dicţionar şi abrevierile în paralel cu traducerea sau abrevierea) pe capitole. Lucrarea conţine 12 500 de entităţi pentru uzul specialiştilor din industria chimică şi petrochimică în activitatea acestora.

C. A. COCIAŞU

R. BACALOGLU, C. CSUNDERLIK, L. COTARCA şi H. H. GLATT: **Structura şi proprietăţile compuşilor organici.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, 490 pag.

Este general cunoscut faptul că structura unei substanţe determină proprietăţile fizice şi chimice ale acesteia. Cunoaşterea structurii presupune determinarea compoziţiei, constituţiei, a configuraţiei şi a structurii electronice a compusului studiat, putîndu-se aborda, în acest scop, o gamă largă de metode chimice şi fizico-chimice. Autorii volumului de faţă abordează tocmai acest domeniu al chimiei, punînd accent asupra metodelor fizico-chimice de investigare a compuşilor organici.

Pornind de la ideea identităţii dintre istoria unei ştiinţe şi istoria dezvoltării sale, primul dintre cele zece capitole ale volumului este dedicat prezentării unui scurt istoric al dezvoltării teoriei chimiei organice.

Obţinerea datelor de natură fizică şi chimică asupra moleculelor organice, date care reflectă interacţiunile dintre atomi şi consecinţele acestora, interpretarea informaţiilor obţinute, toate acestea în scopul stabilirii structurii unui compus organic, impun parcurgerea succesivă a mai multor etape: stabilirea compoziţiei şi a constituţiei compuşilor organici, determinarea configuraţiei moleculei şi, respectiv, stabilirea structurii electronice a moleculei. Etapele enumerate sînt tratate separat pe parcursul următoarelor trei etape ale volumului.

Proprietăţile electrice, spectroscopice, chiroptice şi magnetice ale compuşilor organici se constituie în tot atîtea căi de investigare a structurii şi configuraţiei moleculelor, autorii prezentînd aspectele teoretice generale ale metodelor fizico-chimice ce pot fi abordate în fiecare dintre aceste direcţii de analiză.

Capitolul al nouălea este rezervat spectroscopiei de masă a compuşilor organici, fiind prezentată ca cea mai sensibilă tehnică de elucidare a structurii compuşilor organici.

Fiecare capitol cuprinde o bibliografie orientativă, precum şi exemple, exerciţii şi probleme.

Volumul se adresează atît studenţilor, cît şi acelor cadre didactice, specialiştilor în domeniul chimiei care doresc să abordeze independent această disciplină.

D. VÎRTOSU

* * * Asymmetric Catalysis. **Cataliză asimetrică**, Editor B. BOSNICH. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986, 160 pag.

Lucrarea reprezintă contribuţia a 11 cercetători de diferite specialităţi la studiul complet şi echilibrat al catalizei asimetrice. Deşi sinteza asimetrică este un domeniu al ştiinţei în formare, s-au elaborat pînă acum principiile de bază, întrevăzîndu-se posibilitatea ca această ramură a chimiei să schimbe profund modul de gîndire strategică a chimiştilor sintezişti.

Cartea prezintă critic datele care se cunosc, pînă în prezent, despre sinteza unor produse chirale, reacţia avînd loc pe substraturi achirale sau prochirale, în prezenţa unor sisteme catalitice chirale. Introducerea şi capitolul 1 prezintă date generale şi principiile catalizei asimetrice. Sînt trecute în revistă etapele de bază a catalizei omogene în prezenţa complecşilor metalici (transfer de electroni, disocierea liganzilor, disocierea unor molecule saturate, reacţia de inserţie), insistînd asupra sintezei asimetrice, prin care, pornindu-se de la un substrat achiral sau prochiral, în prezenţa unui catalizator chiral, se obţin produşi ai unuia dintre enantiomeri. Catalizatorul chiral interacţionează diferit cu grupele prochirale din substrat, formînd, cu predilecţie, acel diastereoizomer care posedă energia cea mai mică în starea de tranziţie. Această etapă de control enantioselectiv este cheia acestei reacţii, scoţîndu-se în relief importanţa unor interacţiuni slabe (de tip coordinativ, legături de hidrogen) în obţinerea anumitor produşi. Datele iniţiale asupra substratului şi reactantului, datele cinetice asupra reacţiei pot fi folosite pentru a trage concluzii asupra fenomenelor ce au loc în etape complexă de control enantioselectiv din starea de tranziţie.

Următorul capitol examinează formarea de legături C—H; sînt prezentate reacţii de hidrogenare asimetrică a unor substraturi nesaturate şi sînt reliefate aspecte privind: hidrogenarea olefinelor în prezenţa catalizatorilor Wilkinson cu fosfine chirale încorporate, din care se obţin precursori ai aminoacizilor; migrarea asimetrică a dublei legături, prin care un substrat olefinic achiral este transformat într-un produs chiral, reacţie catalizată de complecşi ai metalelor tranziţionale; adiţia asimetrică a unei legături Si—H la o dublă legătură C=C, C=O, C≡N.

Reacţii asimetrice prin care se formează noi legături C—C sînt prezentate în capitolul al 3-lea:

a) hidrocarboxilarea asimetrică, prin care dintr-o olefină, oxid de carbon şiun alcool, în prezenţa catalizatorilor depaladiu se formează ester iai acizilor carboxilici;

b) hidroformilarea asimetrică, în prezenţa catalizatorilor metaloorganici, prin care sînt transformate olefinele în aldehide, reacţie ce are loc în prezenţa oxidului de carbon şi a hidrogenului. Se utilizează complecşi pe bază de Rh(I) fosfină sau Pt(II)—fosfină—$SnCl_2$;

c) adiţia de acid cianhidric la dublele legături olefinice, cu obţinerea de produşi optic activi, reacţie catalizată de complecşi metalici optic activi (hidrocianurarea butadienei, pentru obţinerea adiponitrilului);

d) reacţia de cuplare asimetrică a reactivilor Grignard cu halogenuri organice în prezenţă de combinaţii ale metalelor tranziţionale;

e) ciclopropanarea asimetrică, ce conduce la derivaţi de ciclopropan, pornindu-se de la olefine şi compuşi diazo, în prezenţă de catalizatori de cupru;

f) codimerizarea asimetrică catalizată de halogenuri de alchil, nichel şi acizi Lewis a norbornenei cu etilenă, pentru obţinerea de exo-2-vinil norbornenă;

g) ciclodimerizarea asimetrică a butadienei, catalizată de nichel la 1,5-ciclooctadienă;

h) reacţii Diels-Alder catalizate asimetric. Deşi cele mai multe sisteme sînt omogene, în capitolul următor sînt prezentate datele existente despre cataliza asimetrică heterogenă.

Unele metale tranziţionale sînt scumpe (Pt, Pd, Rh), la fel ca şi liganzii fosfinici astfel încît s-au dezvoltat metode de sinteză asimetrică, în care catalizatorii sînt depuşi pe un suport polimeric. Aceste sinteze prezintă avantajul că produşii nu sînt contaminaţi cu catalizatori chirali. S-au obţinut rezultate bune la hidrogenarea olefinelor, hidroformilare şi epoxidare.

Enzimele şi microorganismele constituie o clasă importantă de reactanţi organici chirali. În cazul catalizei asimetrice, sînt interesante acele sisteme enzimetrice care posedă specificitate pentru un număr mare de straturi şi prezintă o înaltă enantioselectivitate. Sînt utilizate atît enzime izolate, cît şi microorganisme, ca atare. Transformările enzimatice de reducere stereoselectivă a grupei carbonil la alcooli enantiomerici puri, adiţia de HCN la substratul carbonilice, epoxidarea stereospecifică a dublei legături sînt cîteva exemple de reacţii catalizate enzimatic. Ultimul capitol al lucrării prezintă aplicaţii industriale ale domeniului, scoţîndu-se în evidenţă importanţa economică a proceselor respective. Problema obţinerii de enantiomeri puri, pentru industria farmaceutică, se poate rezolva prin sinteza asimetrică, putîndu-se astfel obţine o conversie care poate merge pînă la 100% un singur enantiomer al produsului. Sînt de semnalat rezultatele prin care se sintetizează compuşi chirali precursori pentru un număr important de produşi industriali. Astfel, sînt prezentate metode de obţinere a acizilor S-malic şi R-malic, utilizaţi în sinteza de sintone-chirale; metode de obţinere a acizilor S-citromalic şi R-citromalic, utilizaţi la sinteza de α-tocoferol şi vitamina D_3; sinteza acidului S-β-hidroxiizobutil, necesar sintezei de sintone şi sinteza S-(3-piridil)-etanolului, utilizat în sinteza alcaloizilor.

S. COCA

C. CALISTRU, C. LEONTE, C. HAGIU şi I. SIMINICEANU: **Tehnologia îngrăşămintelor minerale.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, 252 pag.

Cel de al treilea volum al lucrării se opreşte asupra proceselor de obţinere a principalilor intermediari în industria îngrăşămintelor minerale: acidul azotic, acidul ortofosforic şi acizii polifosforici. Acestea se constituie ca cea de a şaptea parte a lucrării, partea a opta, cu care se încheie acest volum prezentînd tendinţele şi perspectivele dezvoltării tehnologiilor din industria îngrăşămintelor minerale.

S-a urmărit ca, pe baza atît a cercetărilor proprii, cît şi a literaturii de specialitate, să se aprofundeze studiul proceselor din fluxul tehnologic, indicîndu-se căile de modelare şi analiză pe calculator, în scopul reducerii consumurilor specifice de materiale şi energie, al creşterii productivităţii, al conceperii de noi procese tehnologice. Dintre cele două tipuri de acid azotic pe care industria le produce în prezent, cunoscute sub numele de „acid azotic diluat" şi, respectiv, „acid azotic concentrat", numai ultimul se constituie ca produs intermediar în obţinerea îngrăşămintelor. În consecinţă, autorii prezintă „in extenso" caracteristicile proceselor chimice şi, respectiv, ale proceselor tehnologice corespunzătoare fiecărei etape: oxidarea amoniacului cu formarea monoxidului de azot, oxidarea monoxidului de azot la oxizi superiori şi absorbţia acestora în apă. Se propun, pentru fiecare etapă, modele matematice de bilanţ de masă sau termic, precum şi modele matematice, pentru desfăşurarea reală a procesului. Acidul ortofosforic este principalul produs intermediar în industria îngrăşămintelor complexe. Există, în prezent, o gamă largă de tehnologii:

— tehnologii ce au la bază prelucrarea uscată (termică) a minereurilor fosfatice şi care conduc la obţinerea fosforului elementar şi a termofosfaţilor;

— fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, prin tehnologii mult mai economice decît cele corespunzătoare procedeului termic;

— tehnologii de obţinere a acidului fosforic termic-umed, ce au la bază combinarea liniilor tehnologice de obţinere a acidului termic şi a acidului umed, în scopul recuperării căldurii degajate la arderea fosforului prin procedeul termic. Aceasta va fi utilizată la concentrarea acidului fosforic umed, mai exact, a celui obţinut prin procedeul cu dihidrat. Fiecare dintre aceste trei tipuri de procedee este tratat separat, analizîndu-se comparativ, atît pe baza experienţei autorilor, cît şi prin consultarea literaturii de specialitate.

În ultimul capitol al acestui volum, ce constituie partea a opta a lucrării, se prezintă unele considerente în legătură cu tendinţele şi perspectivele industriei îngrăşămintelor minerale.

Prin conţinutul său, lucrarea se adresează specialiştilor din domeniile cercetării, proiectării şi exploatării instalaţiilor industriale, precum şi studenţilor de la secţiile de specialitate.

D. VÎRTOSU

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

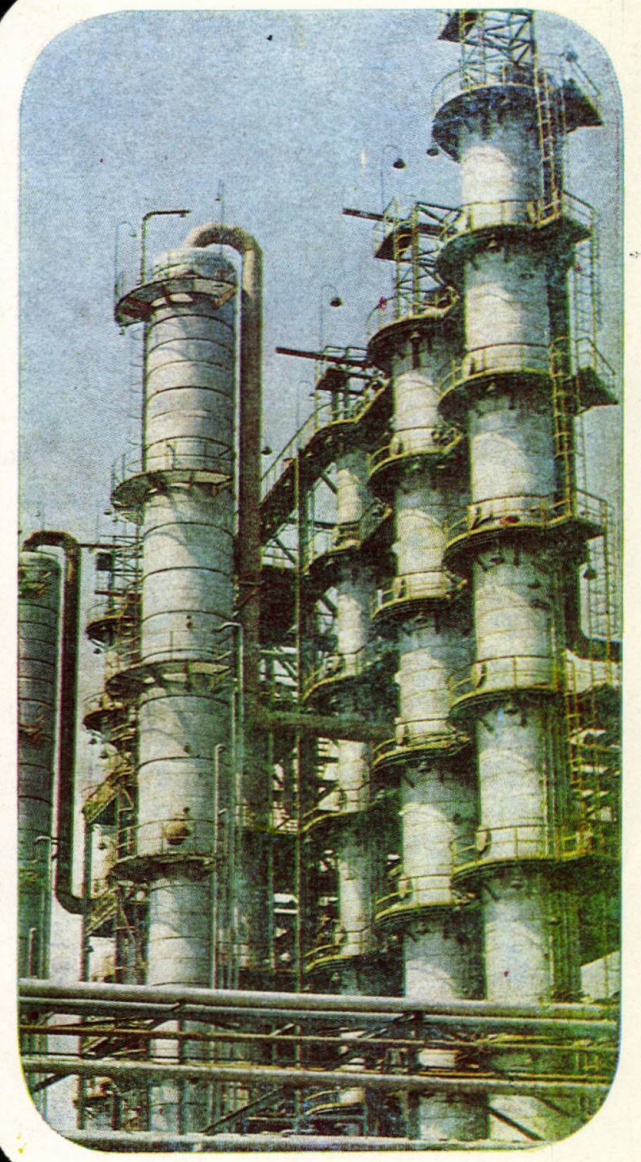
Index 44304

THE PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI

is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry. Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with which we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign companies.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade marks B and CAROM delivers for export:

- Synthetic rubber of the type — CAROM® 60, 1500, 1502, 1507, 1508, 1712
- Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
- Phenol
- Bisphenol
- Acetone
- Polyvinyl chloride — suspension ROSEVIL® Kw 67 D—Kw 70 D Kw 67 SD—Kw 70 SD
- Polyvinyl chloride — emulsion — for general purpose Kw 67 — Kw 70
- Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
- General purpose poiystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
- Perchlorvinyl
- Sodium hydroxyde-liquid of D and E type
- Sodium hydroxyde-solid
- Liquid chlorine
- Aluminium chloride
- Calcium hypochloride
- Calcium chloride
- Trichloroethylene
- Monochloroacetic acid
- Phytopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Thiuram, Dimethylamine salt of the 2—4 D acid
- Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having various concentrations: Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine
- Other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St.
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

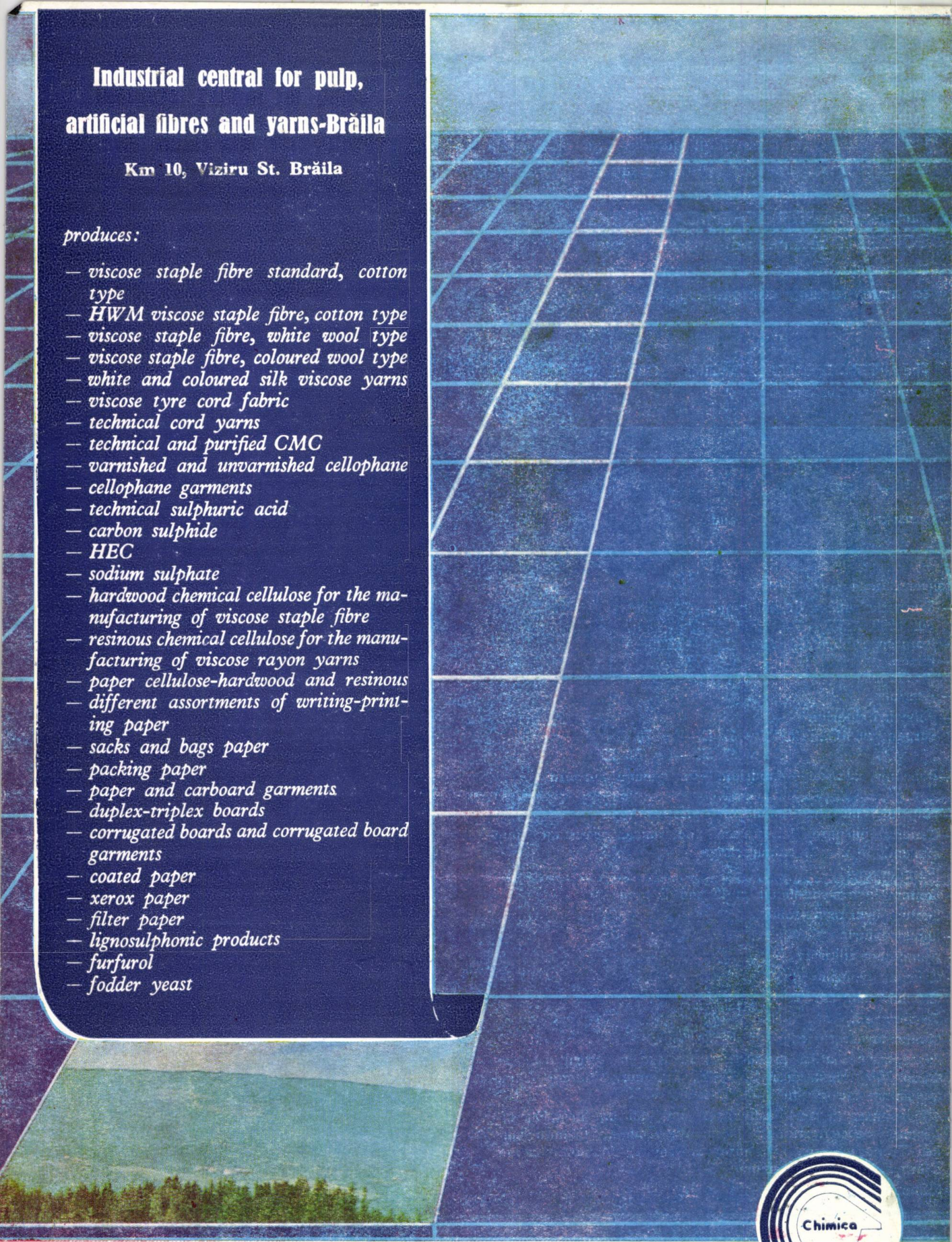
DANUBIANA
Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15.60.51, 15.60.52
Telex: 11184, 11697 Danex
P.O. Box: 1—74
BUCHAREST — ROMANIA

Industrial central for pulp, artificial fibres and yarns-Brăila

Km 10, Viziru St. Brăila

produces:

- *viscose staple fibre standard, cotton type*
- *HWM viscose staple fibre, cotton type*
- *viscose staple fibre, white wool type*
- *viscose staple fibre, coloured wool type*
- *white and coloured silk viscose yarns*
- *viscose tyre cord fabric*
- *technical cord yarns*
- *technical and purified CMC*
- *varnished and unvarnished cellophane*
- *cellophane garments*
- *technical sulphuric acid*
- *carbon sulphide*
- *HEC*
- *sodium sulphate*
- *hardwood chemical cellulose for the manufacturing of viscose staple fibre*
- *resinous chemical cellulose for the manufacturing of viscose rayon yarns*
- *paper cellulose-hardwood and resinous*
- *different assortments of writing-printing paper*
- *sacks and bags paper*
- *packing paper*
- *paper and carboard garments*
- *duplex-triplex boards*
- *corrugated boards and corrugated board garments*
- *coated paper*
- *xerox paper*
- *filter paper*
- *lignosulphonic products*
- *furfurol*
- *fodder yeast*



Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY

Bucharest-Romania
202 A, Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10;
Telex: 10073; 11489 chico-r

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET
- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

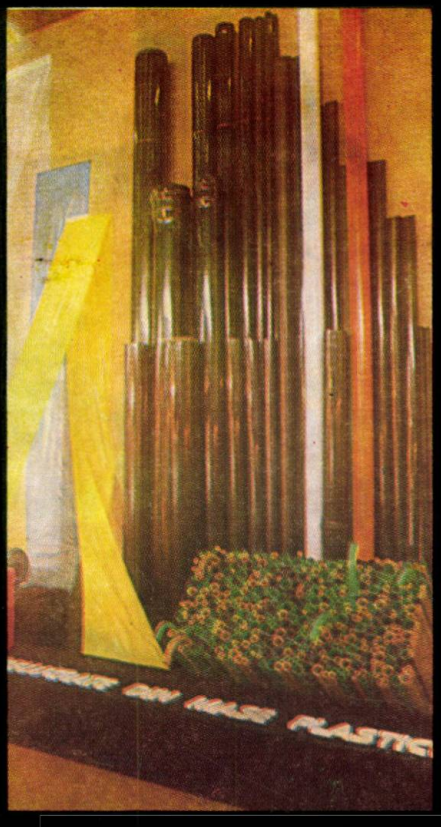
Exporter:

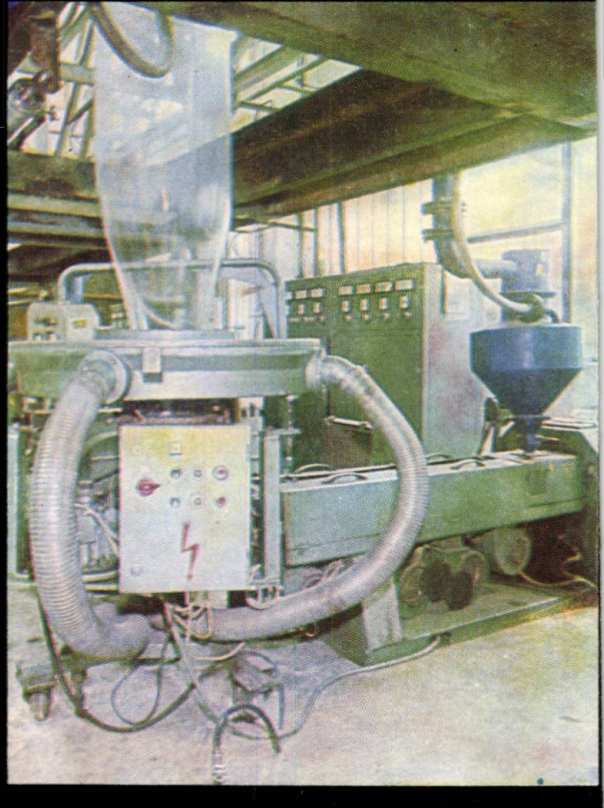
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

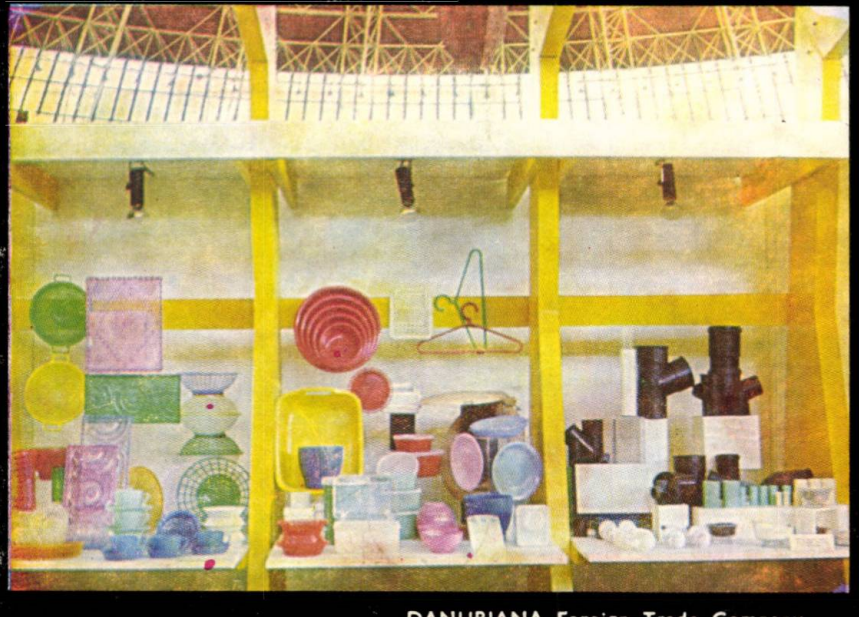
romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*







DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Vegyészet

R 1987 FEB 02

noiembrie 1986
vol. 37 pag. 937—1036
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (11) 937—1036 (1986)

REFERATIV

11

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
— hydrating day cream
— nourishing night cream
— emollient eye cream
— massage cream

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 212184
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica
Foreign Trade Company
202 A, Independentei Spl.
Telephone: 49 50 60, 40 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r
Bucharest, Romania

GEROVITAL®
formula 2

It is a new conception of the already known Gerovital cosmetic line, ensuring the cellular and tissular regeneration of the complexion, as well as the prevention of the ageing skin.

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1986
vol. 37, pag. 937—1036
Chem. Abs.:
RCBUAU 37(11)937—1036(1986)

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *

Plenara Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului 940

Cuvîntarea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu 941

V. V. JINESCU

Principiul energiei critice. I. Grupări critice 946

D. GEANĂ

O nouă ecuaţie de stare pentru fluide. II. Aplicaţii la calculul echilibrelor de faze 951

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE şi C. BORNAZ

Structura şi reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili α,β-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-tetrahidronaftilacetonitril 960

S. MATEI, G. BORA şi M. BOGDAN

Structura unor derivaţi 2-stirilbenzimidazolici 963

I. SANDU, N. CALU, D. CIURCHEA, I. BERDAN, M. CALU şi I. FURTUNĂ

Sisteme disperse grafit coloidal—apă. I. Caracterizarea componenţilor 968

V. CRISTEA, A. GOLDSTEIN şi I. MENESSY

Interacţiuni ale cromoforilor tranziţionali în matrice oxidice vitroase. IV. Sistemele Mo—Mn, Ti—Mn 975

L. FILIPESCU, I. DOCA, N. LUCA, A. ZAHARIA, C. BECHERESCU şi D. BRAŞOVEANU

Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate. I. Azotatul de amoniu 979

L. BADEA

Analiza sistemelor tehnologice flexibile 987

V. MARINOIU, N. PARASCHIV şi C. PĂTRĂŞCIOIU

Conducerea cu calculatorul a procesului de separare a propenei 990

M. MIHAI şi O. FLOAREA

Viteza optimă a fluidelor în conductele industriale 995

A. CECAL şi I. TEPEŞ

Determinarea solubilităţii unor compuşi greu solubili prin utilizarea diluţiei izotopice 1005

E. M. PICA

Influenţa vaporilor derivaţilor cloruraţi ai metanului asupra senzorului amperometric de oxigen cu membrană 1010

Ş. TEODORESCU şi L. RUSU

Stabilirea dimensiunilor optim-economice ale recipientelor cilindrice sub presiune cu funduri elipsoidale 1014

Biotehnologie 1026 ● Cronică 962, 1013 ● Documentare 1028 ● Noutăţi pe meridiane 1019 ● Recenzii 978, 1009, 1018

Coperta: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor"—Bucureşti.

CONTENTS

* * *

The Plenary of the National Council for Science and Training 940

Address of Academician Doctor Engineer Elena Ceauşescu 941

V. V. JINESCU

Critical Energy Principle. I. Critical groups 946

D. GEANĂ

New Fluid State Equation. II. Application to the Phase Equilibrium Calculus 951

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure and Reactivity of Nitriles. Combustion and Formation Heat of Some α, β-Unsaturated Nitriles Obtained from Benzilidene-Tetrahydronaphthyl Acetonitrile 960

S. MATEI, G. BORA, M. BOGDAN

Structure of Some 2-Styrilebenzyimidazoic Derivatives 963

I. SANDU, N. CALU, D. CIURCHEA, I. BERDAN, M. CALU, I. FURTUNĂ

Water-Colloidal Graphite Disperse Systems. I. Description of the Components 968

C. CRISTEA, A. GOLDSTEIN, I. MENESSY

Interaction of Transition Chromophores in Hyaline Oxyde Matrixes. IV. Mo-Mn, Ti-Mn Systems 975

L. FILIPESCU, I. DOCA, N. LUCA, A. ZAHARIA, C. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU

Mechanical Resistance of Granulated Fertilizers. I. Ammonium Nitrate 979

L. BADEA

Analysis of Flexible Technological Systems 987

V. MARINOIU, N. PARASCHIV, C. PĂTRĂŞCIOIU

Propene Separation Process Controlled by a Computer 990

M. MIHAI, O. FLOAREA

Considerations Regarding the Optimal Fluid Rate in Industrial Pipes 995

A. CECAL, I. ŢEPEŞ

Determination of the Solubility of Sparingly Soluble Compounds by Isotopic Dilution 1005

E. M. PICA

Influence of the Chlorinated Derivatives Vapours of Methane on the Membrane Oxygen Ammeter Sensors 1010

S. TEODORESCU, L. RUSU

Optimal-Economic Dimensions of the Ellipsoid Bottom Cylindrical Containers Under Pressure 1014

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Paints and Varnishes Enterprise „Policolor" — Bucureşti.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Пленум Национального Совета Науки и Образования 940

Речь товарища академика доктора инженера Елена Чаушеску 941

В. В. ЖИНЕСКУ

Ппринцип критической энергии. I. Критические группировки 946

Д. ДЖАНЭ

Новое уравнение состояния для флюидов. II. Применение для расчета фазовых равновесий 951

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ

Структура и реакционноспособность нитридов. Теплота сгорания и образования некоторых α, β-ненасыщенных нитрилов, производных бензилиден-тетрагидронафтил-ацетонитрила 960

С. МАТЕЙ, Г. БОРА, М. БОГДАН

Структура некоторых 2-стирилбензимидазольных производных 963

М. САНДУ, Н. КАЛУ, Д. ЧУРКЕА, И. БЕРДАН, М. КАЛУ, И. ФУРТУНЭ

Дисперсные системы коллоидный графит — вода. I. Характеристика компонентов 968

В. КРИСТЯ, А. ГОЛЬДШТАИН, И. МЕНЕССИ

Взаимодействия переходных хромофоров в стекловидных оксидных матрицах. IV. Системы Mo—Mn, Ti—Mn 975

Л. ФИЛИПЕСКУ, И. ДОКА, Н. ЛУКА, А. ЗАХАРИЯ, К. БЕКЕРЕСКУ, Д. БРАШОВЯНУ

Механическая прочность гранулированных удобрений. I. Азотнокислый аммоний 979

Л. БАДЯ

Анализ гибких технологических систем 987

В. МАРИНОЮ, Н. ПАРАСКИВ, К. ПЕТРЭШЧОЮ

Управление при помощи калькулятора процессом разделения пропена 990

М. МИХАЙ, О. ФЛОАРЯ

Соображения об оптимальной скорости флюидов в промышленных трубопроводах 995

А. ЧЕКАЛЬ, И. ЦЕПЕШЬ

Определение растворимости некоторых трудно растворимых соединений использованием изотопного разбавления 1005

Е. М. ПИКА

Влияние паров хлорсодержащих производных метана на кислородный амперометрический сензор с мембраной 1010

С. ТЕОДОРЕСКУ, Л. РУСУ

Определение экономически оптимальных размеров цилиндрических емкостей под давлением с эллипсоидным днищем 1014

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
На обложке: Предприятие Лаков и Красов „Поликолов" — Бухарест.

INHALT

* * *

Das Plenum des Landesrates für Wissenschaft und Unterricht 940

Rede der Genossin Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceauşescu 941

V. V. JINESCU

Das Prinzip der kritischen Energie· I. Kritische Gruppen 946

D. GEANĂ

Eine neue Zustandsgleichung der Flüssigkeiten. Anwendung auf die Rechnung der Phasengleichgewichte 951

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger von dem Benziliden-Tetrahydronaphtylacetonitril anfallender ungesättigter α, ß -Nitrile 960

S. MATEI, G. BORA, M. BOGDAN

Struktur einiger 2-Stirylbenzimidazolderivate 963

I. SANDU, N. CALU, D. CIURCHEA, I. BERDAN, M. CALU, I. FURTUNĂ

Disperse Systeme von Kolloidalgraphit-Wasser. I. Charakterisierung der Komponenten 968

V. CRISTEA, A. GOLDSTEIN, I. MENESSY

Wechselwirkungen der Übergangschromatophoren in den oxydhaltigen Glasmatrices. IV. Die Mo-Mn-Ti-Mn-Systeme 975

L. FILIPESCU, I. DOCA, N. LUCA, A .ZAHARIA, C. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU

Mechanische Festigkeit der granulierten Dungemittel. I. Das Ammoniumnitrat 979

L. BADEA

Analyse der flexiblen technologischen Systeme 987

V. MARINOIU, N. PARASCHIV, C. PĂTRĂŞCIOIU

Rechnerische Führung des Trennungsprozesses des Propens 990

M. MIHAI, O. FLOAREA

Betrachtungen der optimalen Geschwindigkeit der Fluide in den grosstechnischen Röhren 995

A. CECAL, I. ŢEPEŞ

Bestimmung der Löslichkeit der schwer löslichen Verbindungen unter Verwendung der isotopischen Verdünnung 1005

E. M. PICA

Einfluss der Dämpfe der chlorierten Derivate des Methans auf den ampermetrischen Sauerstoff-Fühler mit Membran 1010

S. TEODORESCU, L. RUSU

Bestimmung der optimalen wirtschaftlichen Abmessungen der zylindrischen Druckbehälter mit elipsoidalem Boden 1014

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Unternehmen für Lacke und Anstrichmittel „Policolor" — Bukarest

SOMMAIRE

* * *

Plénaire du Conseil National de la Science et de l'Enseignement 940

Discours de l'Académicien Docteur Ingénieur Elena Ceauşescu 941

V. V. JINESCU

Principe de l'énergie critique. I. Groupements critiques 946

D. GEANĂ

Une nouvelle équation d'état pour fluides. II. Applications au calcul des équilibres de phases 951

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure et réactivité des nitriles. Chaleur de combustion et de formation de quelques nitriles α,β-nonsaturés, dérivés du benzylidène-tétrahydronaphtylacétonitrile 960

S. MATEI, G. BORA, M. BOGDAN

Structure de quelques dérivés 2-styrylebenzimidazoliques 963

I. SANDU, N. CALU, D. CIURCHEA, I. BERDAN, M. CALU, I. FURTUNĂ

Systèmes de dispersion graphite coloidal-eau. I. Caractérisation des composants 968

V. CRISTEA, A. GOLDSTEIN, I. MENESSY

Interaction des chromophores de transition en matrices oxydiques vitreuses. IV. Systèmes Mo-Mn, Ti-Mn 975

L. FILIPESCU, I. DOCA, N. LUCA, A. ZAHARIA, C. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU

Résistance mécanique des engrais granulés. I. Azotate d'ammonium 979

L. BADEA

Analyse des systèmes technologiques flexibiles 987

V. MARINOIU, N. PARASCHIV, C. PĂTRĂŞCIOIU

Conduite à l'aide du calculateur du processus de séparation du propène 990

M. MIHAI, O. FLOAREA

Vitesse optimale des fluides dans les conduites industrielles 995

A. CECAL, I. ŢEPEŞ

Détermination de la solubilité de quelques composés difficilement solubles par l'utilisation de la dilution isotopique 1005

E. M. PICA

Influence des vapeurs des dérivés chlorurés du méthane sur le sensor ampérométrique d'oxygène à membrane 1010

S. TEODORESCU, L. RUSU

Détermination des dimensions optimo-économiques des récipients cylindriques sous pression à fonds ellipsoidals 1014

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Entreprise de Laques et Peintures „Policolor" — Bucharest

Plenara Consiliului Național al Științei și Învățămîntului

Desfășurată sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, plenara din 30 octombrie a Consiliului Național al Științei și Învățămîntului s-a înscris ca un eveniment de remarcabilă însemnătate atît pentru activitatea celor ce lucrează pe tărîmul științei și tehnicii, a slujitorilor școlii românești, cît și, pe un plan mai larg, pentru întreaga viață economico-socială a țării.

Moment de rodnic bilanț al rezultatelor dobîndite pînă în prezent de aceste sectoare în înfăptuirea programelor de dezvoltare multilaterală a patriei, subordonate obiectivului strategic stabilit de cel de-al XIII-lea Congres al Partidului, conform căruia România va trece pînă la sfîrșitul actualului cincinal într-un stadiu superior de dezvoltare, lucrările plenarei au evidențiat rolul hotărîtor al științei și învățămîntului, ca factori de bază ai progresului economico-social, în abordarea cu competență și soluționarea optimă a tuturor problemelor specifice etapei pe care o parcurge în momentul de față România socialistă.

Plenara a pus în lumină sentimentele de adîncă dragoste și stimă ale tuturor celor ce lucrează în domeniul cercetării științifice, ingineriei tehnologice, în sistemul educațional față de tovarășul Nicolae Ceaușescu, recunoștința lor profundă pentru modul strălucit în care secretarul general al partidului a fundamentat, pentru prima oară în istoria țării, strategia dezvoltării științei și învățămîntului, devenită parte integrantă a programului partidului, relevînd direcțiile de acțiune pentru sporirea necontenită a aportului acestor ramuri la progresul multilateral al patriei.

Participanții la plenară au dat expresie prețuirii deosebite față de prestigioasa și multilaterala activitate desfășurată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent om de știință, de largă recunoaștere internațională, activist de seamă al partidului și statului nostru, care coordonează cu înaltă competență întreaga muncă din domeniile științei, învățămîntului și culturii, orientînd ferm potențialul de cercetare științifică spre soluționarea problemelor prioritare ale dezvoltării intensive, moderne a economiei naționale.

Unanim apreciată drept momentul de referință al întregii plenare, cuvîntarea rostită în deschiderea lucrărilor de către tovarășa Elena Ceaușescu s-a impus atenției ca un document de excepțională însemnătate, cuprinzătoare sinteză a rezultatelor înregistrate, a sarcinilor importante ce revin științei și învățămîntului în actualul cincinal, ca un îndreptar prețios, format din orientări clare, de înaltă valoare teoretică și practică, pentru toate colectivele din aceste sectoare.

Dintre ideile-forță ale cuvîntării se distinge, prin actualitate și importanță, aceea referitoare la necesitatea ca cercetarea științifică să se angajeze tot mai profund în întreaga operă de dezvoltare economico-socială a țării, în promovarea susținută a progresului tehnic, sporirea aportului acestora la dezvoltarea intensivă a economiei naționale și la modernizarea forțelor de producție, la valorificarea tot mai eficientă a întregului potențial uman și material de care dispune țara noastră. Pusă în relief în mod deosebit în cuvîntarea inaugurală, ideea că cercetarea științifică românească își găsește un amplu și fertil teren de acțiune novatoare în sfera perfecționării, organizării și modernizării proceselor de producție a polarizat interesul participanților la dezbateri, prilejuind degajarea a numeroase soluții și propuneri concrete vizînd înfăptuirea exemplară a programelor adoptate în acest scop, sporirea productivității muncii, îmbunătățirea nivelului tehnic și calitativ al fabricației, reducerii consumurilor de materii prime și materiale, creșterea eficienței economice a întregii activități productive.

După cum a reieșit din desfășurarea lucrărilor, cercetarea științifică este chemată să acționeze cu întreaga sa capacitate creatoare pentru dezvoltarea în continuare a bazei proprii de materii prime și materiale și valorificarea la un nivel superior a acestora, pentru realizarea programelor de recondiționare a pieselor de schimb și subansamblelor, pentru asimilarea unor produse noi, cu caracteristici din ce în ce mai înalte, pentru creșterea competitivității industriei românești, a aportului său la dezvoltarea exporturilor, la progresul general al patriei.

Au fost evidențiate, în același timp, rolul important ce revine științei și învățămîntului în realizarea noii revoluții agrare, marile rezerve ce există în domeniul creării unor noi soiuri de plante și animale, cu o productivitate sporită, perfecționării metodelor de prelucrare a solului, a tuturor tehnologiilor agricole.

Plenara a relevat necesitatea îmbinării mai strînse a cercetării fundamentale cu cele aplicative, pentru ca știința națională să contribuie atît la îndeplinirea sarcinilor cincinalului în curs, la asigurarea rezervei de soluții tehnice necesare dezvoltării economiei naționale în perioada care urmează, cît și la îmbogățirea tezaurului de cunoaștere al umanității.

Angajamentul ferm al participanților de a transpune în practică în mod exemplar sarcinile ce le revin din hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului își găsește o elocventă expresie în telegrama adresată tovarășului Nicolae Ceaușescu la încheierea lucrărilor, în care se spune, între altele: „Știința și învățămîntul se vor angaja puternic în afirmarea deplină a noii revoluții tehnico-științifice și a noii revoluții agrare, ca factori de cea mai mare importanță pentru crearea unei economii moderne, intensive, pentru transpunerea în viață a mărețului program de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate, de înaintare a scumpei noastre patrii spre comunism.

Sîntem hotărîți, mult stimate și iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, să răspundem cu cinste marii încrederi pe care ne-o acordați în permanență, să ne situăm la înălțimea măreței Epoci de creație, construcție și progres căreia poporul i-a dat, cu recunoștință și mîndrie, numele dumneavoastră iubit".

Sînt obiective a căror înfăptuire se dovedește cu atît mai importantă, cu cît în acest secol dominat de contradicții știința poate servi și ca pilon al dezvoltării și progresului, dar și ca armă de temut, capabilă să distrugă întreaga civilizație, însăși viața pe planeta noastră. Iată de ce, plenara a adoptat în unanimitate apelul pentru dezarmare și pace în Europa și în lume, adresat savanților, cercetătorilor, intelectualilor de pretutindeni, precum și conducerilor de stat guvernelor, tuturor oamenilor politici, document în care se exprimă voința unanimă a oamenilor de știință din România, a slujitorilor școlii de a-și uni eforturile — în cadrul Comitetului român „Oamenii de știință și pacea", condus de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu — în lupta pentru oprirea cursei înarmărilor, pentru dezarmare, în primul rînd pentru dezarmare nucleară, pentru ca minunatele roade ale gîndirii omului să slujească exclusiv dezvoltării și progresului, civilizației umane, să slujească vieții.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Stimați tovarăși,

În actuala etapă de dezvoltare economico-socială a țării, partidul nostru pune sarcini de mare răspundere în fața științei și învățămîntului, care sînt chemate să-și sporească contribuția la transpunerea exemplară în viață a cerințelor noii revoluții tehnico-științifice și ale noii revoluții agrare, a obiectivului strategic stabilit de Congresul al XIII-lea al partidului de trecere a României, pînă în anul 1990, într-un stadiu superior de dezvoltare și de realizare a unei calități noi a muncii și vieții întregului popor.

Recenta plenară a Comitetului Central al partidului, cuvîntarea rostită cu acest prilej de secretarul general al partidului au subliniat, încă o dată, cu putere, necesitatea de a se face totul pentru a asigura îndeplinirea integrală a planului pe 1986 și pe întregul cincinal, pregătirea temeinică a producției anului viitor, pentru participarea mai activă a științei la înfăptuirea Programului partidului. Aceasta impune angajarea tot mai profundă a cercetării științifice în întreaga operă de dezvoltare economico-socială a țării, promovarea susținută a progresului tehnic, sporirea continuă a aportului științei și tehnologiei la dezvoltarea intensivă a economiei naționale și la modernizarea forțelor de producție, la valorificarea tot mai eficientă a întregului potențial material și uman al țării.

În înfăptuirea politicii generale de construcție socialistă, partidul și statul nostru pornesc de la faptul că știința constituie factorul primordial al progresului contemporan, că societatea socialistă multilateral dezvoltată și societatea comunistă pot fi edificate cu succes numai pe baza celor mai înaintate cuceriri ale științei și tehnicii. De aici decurge și necesitatea de a desfășura larg noua revoluție tehnico-științifică și noua revoluție agrară în țara noastră, ceea ce presupune realizarea unor profunde schimbări revoluționare în tehnică, în organizarea muncii, în însuși modul de a gîndi și acționa al oamenilor.

Pornind de la aceste teze și orientări fundamentale ale partidului, plenara noastră trebuie să analizeze cu maximă exigență, în spirit critic și autocritic, atît activitatea desfășurată pînă acum, cît, mai ales, cea pe care urmează să o desfășurăm în viitor, astfel încît cercetarea științifică și învățămîntul să se situeze la nivelul cerințelor actualei etape de dezvoltare a societății românești, să răspundă pe deplin exigențelor puse de partid.

Stimați tovarăși,

După cum este cunoscut, oamenii muncii din patria noastră — sub conducerea organelor și organizațiilor de partid — au

obținut în anul 1986 rezultate importante în dezvoltarea economico-socială a țării.

Pe baza realizărilor de pînă acum se poate aprecia că sporul anual al producției industriale va fi de cel puțin 7 la sută. În agricultură s-a obținut o recoltă de peste 28 milioane tone cereale — cea mai mare din istoria României — și s-au înregistrat creșteri însemnate la alte culturi.

Vor fi puse în funcțiune fonduri fixe în valoare de circa 200 miliarde lei, întărindu-se și mai mult baza tehnico-materială a economiei noastre.

Venitul național va crește cu circa 8 la sută, realizîndu-se atît resursele necesare pentru dezvoltarea forțelor de producție, cît și prevederile din domeniul nivelului de trai al populației.

La toate aceste rezultate, o contribuție importantă a adus cercetarea științifică. În acest an au fost asimilate și introduse în producție peste 900 de tehnologii noi și modernizate, iar planul de producție al unităților de cercetare și inginerie tehnologică a fost depășit.

Un rol hotărîtor în obținerea acestor rezultate a avut acțiunea inițiată de conducerea partidului pentru perfecționarea organizării și modernizării proceselor de producție, care a cuprins practic toate sectoarele de activitate și a determinat o puternică mobilizare a forțelor noastre tehnice din cercetare și producție, a maselor largi de oameni ai muncii în vederea îndeplinirii și depășirii obiectivelor actualului plan cincinal.

În cadrul acestei acțiuni au fost stabilite programe de măsuri concrete, creîndu-se comisii pe ministere, centrale și întreprinderi, pentru modernizarea fluxurilor tehnologice de fabricație, îmbunătățirea pregătirii tehnice și urmăririi producției, ridicarea pregătirii profesionale a forței de muncă.

Încă din acest an, în prima etapă de realizare a programului, s-a asigurat înnoirea producției industriei prelucrătoare în proporție de 15 la sută, prin introducerea în fabricație a unor produse de nivel tehnic ridicat, pentru export și nevoile interne. De asemenea, întregul spor al producției industriale în această perioadă s-a realizat pe baza creșterii productivității muncii.

Realizările din acest an ar fi fost, fără îndoială, mult mai însemnate, dacă toate ministerele, centralele, unitățile de producție și cercetare ar fi îndeplinit integral prevederile din programele de modernizare.

În unele ramuri și unități s-au înregistrat o serie de restanțe în asimilarea de noi produse, îndeosebi de mașini și utilaje, în promovarea tehnologiilor moderne. Au fost introduse în fabricație unele produse cu performanțe necorespunzătoare și costuri ridicate. S-au depășit consumurile normate la combustibil, energie electrică, metale și alte materii prime. Proiectarea investițiilor nu se ridică la nivelul exigențelor actuale, admițîndu-se încă soluții supradimensionate, folosirea de materiale scumpe, aplicarea de tehnologii depășite. Acțiunea de tipizare și normare este rămasă în urmă, ceea ce a dus la efecte negative asupra eficienței producției.

Aplicarea, în continuare, a programelor de modernizare și perfecționare a organizării producției pentru etapa a II-a, pînă în 1988, impune ca cercetarea, împreună cu ministerele, centralele și întreprinderile să acționeze în modul cel mai ferm pentru realizarea în întregime a tuturor măsurilor stabilite privind organizarea științifică a producției, creșterea productivității și ridicarea nivelului tehnic al produselor, reducerea consumurilor de materii prime și materiale și sporirea eficienței economice în întreaga activitate.

Perfecționarea muncii și eliminarea tuturor neajunsurilor care s-au manifestat în activitatea de pînă acum, trebuie să se afle în centrul dezbaterilor plenarei, pentru a se stabili măsuri ferme în vederea îndeplinirii în cele mai bune condiții a tuturor prevederilor planului tehnic.

Stimați tovarăși,

Pe baza orientărilor adoptate de Congresul al XIII-lea al partidului, s-au elaborat programe speciale în domeniile hotărîtoare pentru dezvoltarea intensivă a economiei naționale, principalele eforturi trebuind să fie concentrate în direcția realizării lor exemplare.

O deosebită atenție trebuie acordată, în primul rînd, programelor pentru dezvoltarea în continuare a bazei proprii de materii prime și materiale.

Trebuie să se acționeze pentru scurtarea duratei cercetărilor geologice și pentru trecerea imediată de la prospecțiune la valorificarea zăcămintelor de substanțe utile.

Se vor aplica cu fermitate tehnologiile prevăzute pentru extracția lignitului, pentru sporirea producției interne de cărbune cocsificabil, exploatarea rezervelor de metale neferoase și alte minereuri nemetalifere. În industria petrolieră se impune accelerarea vitezelor de foraj, intensificarea forajului de mare adîncime, îmbunătățirea radicală a factorului final de recuperare, asigurarea tuturor condițiilor pentru valorificarea resurselor de hidrocarburi din platoul continental al Mării Negre.

Sarcini importante revin unităților de cercetare și proiectare în asigurarea funcționării optime a tuturor agregatelor energetice, diminuarea consumurilor tehnologice în centrale și a pierderilor în rețelele electrice, realizarea programelor de asimilare a echipamentelor și materialelor necesare construcției de centrale nuclearoelectrice, respectîndu-se termenele planificate de dare în funcțiune a acestora.

Se cere mai multă perseverență pentru realizarea programelor de valorificare a surselor noi și recuperabile de energie.

În vederea reducerii consumului de combustibil și energie, trebuie să se analizeze concret situația tuturor instalațiilor tehnologice, îndeosebi a celor mari consumatoare de energie, să se stabilească măsuri pentru modernizarea acestora, pentru creșterea randamentelor energetice în toate ramurile economiei naționale.

O contribuție esențială trebuie să aducă cercetarea la realizarea programelor de valorificare superioară a materiilor prime și materialelor. În toate ramurile economiei naționale va trebui să se ia măsuri pentru elaborarea, introducerea și generalizarea tehnologiilor moderne, asigurîndu-se pe această bază o folosire cît mai bună a materiilor prime și materialelor, sporirea randamentelor de utilizare a acestora, creșterea coeficientului de transformare a lor în produse finite, reducerea pierderilor.

Un obiectiv important al activității de cercetare și proiectare îl constituie, de asemenea, realizarea programului de recuperare și valorificare a materialelor refolosibile, precum și a programului de recondiționare a pieselor de schimb și subansamblelor, în vederea reintroducerii lor în producție.

În vederea realizărilor prevederilor acestor programe — care trebuie considerate minime — este necesar să se introducă și să se generalizeze tehnologiile moderne de valorificare a substanțelor utile conținute în produsele uzate, în resturile de materiale rezultate din producție, în haldele de cenușă, în apele reziduale. De asemenea, trebuie să se elaboreze tehnologii perfecționate de recondiționare și refolosire în producție a pieselor de schimb și a altor subansamble.

Între prioritățile de bază ale actualului cincinal, un loc deosebit ocupă realizarea programului de ridicare mai accentuată a productivității muncii — domeniu hotărîtor al afirmării superiorității orînduirii noastre.

În acest domeniu, acțiunea de organizare și modernizare a evidențiat însemnate rezerve pentru depășirea substanțială a prevederilor inițiale, pentru dublarea acestui indicator pînă în anul 1990. Sarcinile cercetării sînt cu atît mai importante, cu cît, pe seama progresului tehnic urmează să se asigure 57 la sută din creșterea planificată a productivității muncii.

Este necesar să acționăm mai hotărît pentru perfecționarea tehnologiilor, promovarea largă a mecanizării, electronizării și automatizării, mai buna folosire a forței de muncă, întărirea ordinii și disciplinei în producție.

Un obiectiv hotărîtor în actuala etapă este realizarea programului de ridicare a nivelului tehnic și calitativ al produselor.

Planul cincinal prevede ca, prin extinderea acțiunii de reproiectare și modernizare, ponderea producției la nivel mondial ridicat să depășească 77 la sută în 1987 și să ajungă la 95 la sută în 1990, circa 5 la sută urmînd să se situeze peste nivelul mondial. Pe această bază se asigură, în continuare, creșterea competitivității tehnico-economice a industriei românești, sporirea contribuției sale la realizarea exporturilor, la progresul general al economiei noastre.

În industria constructoare de mașini, activitatea de cercetare și proiectare trebuie să contribuie la reducerea greutății produselor, realizarea de utilaje și echipamente, cu performanțe de vîrf, cu fiabilitate ridicată și consumuri reduse în exploatare, asimilarea unei largi game de circuite integrate și microprocesoare destinate electronicii și automaticii, dezvoltarea mai puternică a mecanicii fine.

În domeniul metalurgiei se impune o deosebită preocupare pentru asimilarea de produse cu proprietăți superioare, a sortimentelor speciale necesare programului petrolier, energetic, nuclear și aviatic, pentru sporirea gradului de prelucrare a produselor siderurgice. Vor trebui introduse și extinse tehnologiile moderne de turnare de precizie, de debitare cu plasmă și laser, de acoperire și tratare a metalului.

În industria chimică și petrochimică, trebuie intensificate eforturile pentru adîncirea proceselor de prelucrare și valorificare eficientă a țițeiului, de chimizare avansată a gazului metan și a altor materii prime, pentru realizarea de sortimente superioare în industria de anvelope, articole tehnice din cauciuc, mase plastice prelucrate, fire și fibre chimice.

Este necesară diversificarea producției de substanțe pure, extrapure, de materiale pentru electrotehnică și electronică, dezvoltarea mai accentuată a producției de medicamente, de coloranți și pigmenți organici pe bază de materii prime din țară, realizarea unei game largi de produse de mic tonaj cu valoare ridicată la export.

Probleme importante pe linia ridicării calității produselor, a valorificării la un nivel superior a resurselor de materii prime naturale și sintetice din țară se pun, în continuare, în domeniul industriei ușoare, industrializării lemnului, materialelor de construcții și al celorlalte ramuri prelucrătoare.

Unitățile de cercetare și inginerie tehnologică trebuie să-și perfecționeze activitatea proprie de producție, concentrîndu-și atenția asupra asimilării de produse necesare economiei naționale, care solicită o concepție tehnologică deosebită — cum sînt reactivii, intermediarii chimici, pulberile metalice, aliajele speciale, catalizatorii, utilaje unicat.

Îmbunătățirea structurii producției și valorificarea tot mai eficientă a resurselor economiei, trebuie să se realizeze în condițiile gospodăririi cu maximă exigență a importurilor de materii prime, materiale și alte produse.

Analiza recentă a planului pe 1987, a evidențiat — pe baza normelor de consum și tipizare — numeroase posibilități de reducere sau înlocuire a unor importuri, ceea ce denotă că, la elaborarea propunerilor, întreprinderile, centralele și ministerele nu analizează cu toată responsabilitatea necesitățile reale. Se impune ca institutele centrale, unitățile de cercetare, împreună cu întreprinderile beneficiare, să acționeze pentru realizarea și devansarea prevederilor înscrise în programele de asimilare, în special în domeniul chimiei, petrochimiei și metalurgiei.

Un rol de mare importanță revine cercetării științifice în înfăptuirea noii revoluții agrare. Faptul că se obțin astăzi creșteri însemnate ale producției agricole demonstrează ce mari posibilități există și în acest domeniu. Cercetarea agricolă trebuie să asigure în continuare crearea de noi soiuri de înaltă productivitate de porumb, floarea-soarelui, plante tehnice și altele, noi rase de animale care dau producții mari de carne și lapte, precum și perfecționarea metodelor de fertilizare și pregătire a terenurilor, a tehnologiilor de semănat și recoltat, a programelor de amenajări funciare.

Acordarea titlului de „Erou al Noii Revoluții Agrare" Institutului de cercetări pentru cereale și plante tehnice Fundulea trebuie să constituie un stimulent pentru toți cercetătorii, pentru toate unitățile de cercetare din agricultură, în vederea obținerii de rezultate cît mai bune.

Este necesar ca activitatea de cercetare și proiectare să acorde o deosebită atenție creșterii eficienței investițiilor, prin utilizarea la noile obiective a celor mai avansate echipamente, tehnologii și soluții constructive, să-și aducă întreaga contribuție la reducerea cu minimum 20 la sută a consumurilor de materiale la lucrările de construcții-montaj, pentru folosirea strictă numai a materialelor tipizate.

Trebuie să se pună capăt neajunsurilor care au existat în trecut, cînd s-au folosit materiale scumpe, deficitare, s-au făcut construcții supradimensionate, grele, ceea ce a dus la creșterea exagerată a costului investițiilor.

O deosebită atenție trebuie acordată promovării ferme în toate ramurile economiei a normării tehnice a consumurilor, tipizării și standardizării produselor.

Normarea tehnică trebuie să cuprindă toate categoriile de resurse și să contribuie efectiv la reducerea mai accentuată a consumurilor specifice, pe baza reproiectării produselor, modernizării instalațiilor, raționalizării fluxurilor, eliminării pierderilor tehnologice. Va trebui ca, prin aplicarea fermă a măsurilor prevăzute în programele de organizare și modernizare a producției, să obținem, în acest domeniu, atingerea rapidă și chiar depășirea performanțelor realizate pe plan mondial, asigurînd pe întregul cincinal o creștere a gradului de valorificare a materiilor prime, materialelor, combustibilului și energiei de cel puțin 30 la sută.

La elaborarea și aplicarea standardelor trebuie să se asigure ridicarea permanentă a parametrilor tehnici și calitativi ai produselor, astfel ca acestea să răspundă celor mai exigente cerințe ale beneficiarilor interni și externi, să fie competitive cu cele mai bune produse similare realizate pe plan mondial.

Se impune o îmbinare mai strînsă între cercetarea aplicativă și cercetarea fundamentală — din matematică, fizică, chimie, biologie — pentru a putea spori aportul științei naționale atît la înfăptuirea cincinalului 1986—1990, cît și la asigurarea rezervei de soluții tehnice necesare dezvoltării economico-sociale a țării pe perioada următoare, la îmbogățirea tezaurului de cunoaștere universală.

Cercetarea științifică trebuie să acorde o atenție deosebită problemelor legate de perfecționarea activității economice și aplicarea mecanismului economico-financiar, întărirea autoconducerii și autogestiunii muncitorești, precum și problemelor sociale, ale asigurării stării de sănătate a poporului, protecției mediului înconjurător, creșterea calității vieții.

Noua revoluție în știință și tehnică cere din partea întregului personal de cercetare o atitudine fermă, curajoasă, o viziune profund angajată în practica economico-socială, înlăturarea cu hotărîre a oricăror atitudini de rutină, promovarea unui înalt spirit revoluționar în gîndire și acțiune, preocupare susținută pentru autoperfecționare, pentru ridicarea nivelului profesional și politic, pentru cunoaștere a tot ce este nou pe plan mondial. În actualele condiții trebuie să urmărim obținerea unor schimbări cu adevărat radicale, revoluționare la dimensiunea marilor cuceriri ale cunoașterii umane, ale puternicului potențial tehnico-științific de care dispunem.

În toate sectoarele trebuie să se acționeze pentru scurtarea ciclului cercetare—proiectare—producție. În acest scop, se cer intensificate cercetările în stații-pilot, iar experimentările să fie efectuate în condiții care să asigure aplicarea lor cît mai rapidă în producție.

Totodată, este necesar să constituim colective interdisciplinare pe obiective prioritare, formate din cercetători și proiectanți, cadre din învățămînt și producție, care să răspundă de desfășurarea tuturor lucrărilor, de la cercetare pînă la aplicarea în producție și atingerea parametrilor proiectați.

Înfăptuirea programelor speciale adoptate, și, în general, a orientărilor fundamentale ale noului plan cincinal, necesită îmbunătățirea, în continuare, a activității Comitetului Național pentru Știință și Tehnologie, a institutelor centrale, a tuturor unităților de cercetare și proiectare, asigurarea unei tot mai strînse conlucrări cu centralele și întreprinderile în scopul promovării progresului tehnic și științific în toate sectoarele vieții economice, întăririi conducerii, îndrumării și controlului activității din acest domeniu.

În cadrul politicii generale a partidului, de participare tot mai activă a României la viața internațională, vom dezvolta în continuare colaborarea tehnico-științifică cu alte state. În cadrul programelor bilaterale convenite pentru actualul cincinal au fost prevăzute peste 700 obiective de cercetare și dezvoltare tehnologică, în toate domeniile de activitate.

Țara noastră participă, totodată, la realizarea unui mare număr de acțiuni cuprinse în Programul complex de colaborare tehnico-științifică în cadrul CAER pînă în anul 2000. Va trebui asigurată o mai strînsă legătură între cooperarea tehnico-științifică și cea economică, atît bilaterală, cît și multilaterală, pentru ca, și în acest domeniu, să se realizeze cît mai rapid și eficient ciclul integrat cercetare-producție.

În perioada care a mai rămas pînă la sfîrșitul anului trebuie să ne intensificăm activitatea pentru a asigura realizarea integrală a sarcinilor pe 1986, pentru pregătirea temeinică a planului pe 1987.

Dispunem de toate condițiile pentru îndeplinirea exemplară a importantelor sarcini ce ne stau în față atît pe 1986, cît și pe întregul cincinal. Esențială este acum organizarea mai bună a muncii, deplina mobilizare a tuturor cercetătorilor, proiectanților, specialiștilor din producție, pentru ca, prin eforturi unite, să găsească noi soluții, mai eficiente, de introducere a progresului tehnic, de perfecționare a organizării producției și a muncii, la nivelul planurilor și programelor stabilite.

O sarcină prioritară pentru toți cercetătorii este realizarea integrală a programului de perfecționare a organizării și modernizării producției.

Comisia centrală, comisiile pe ramuri, pe județe și pe fiecare unitate de producție au obligația să urmărească înfăptuirea programelor, la toți indicatorii, și să ia măsuri ferme pentru lichidarea oricăror întîrzieri și neajunsuri în această activitate.

Să muncim astfel încît știința și tehnologia românească să se afirme — așa cum ni se cere de partid — drept factori esențiali în transpunerea în viață a hotărîrilor Congresului al XIII-lea al partidului, a mărețului Program de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a patriei spre comunism! (Aplauze puternice).

Stimați tovarăși,

Înfăptuirea obiectivelor cincinalului 1986—1990 și în perspectivă, pînă în anul 2000, impune, ca o necesitate obiectivă, perfecționarea în continuare a învățămîntului, a întregului sistem de pregătire a cadrelor, de ridicare a nivelului lor profesional, tehnic și științific.

Dezvoltarea intensivă a economiei, revoluția în domeniul științei și tehnicii nu se pot înfăptui fără o nouă revoluție în nivelul de formare a cadrelor, a specialiștilor din toate domeniile. În această privință, învățămîntului îi revine un rol de cea mai mare însemnătate.

Trebuie să valorificăm cît mai bine condițiile create învățămîntului din țara noastră, astfel încît să-și îndeplinească cu rezultate cît mai bune importantul său rol, social, să răspundă pe deplin sarcinilor sporite ce-i revin în actuala etapă — de a fi în permanentă concordanță cu tot ceea ce este nou, înaintat, în gîndirea și practica umană, cu schimbările pe care le determină revoluția tehnico-științifică contemporană, de a asigura pregătirea de specialiști cu înalte cunoștințe profesionale, cu o concepție înaintată despre lume și viață.

România dispune astăzi de un învățămînt modern, întemeiat pe o concepție unitară, științific fundamentală, care aduce o contribuție esențială la formarea specialiștilor de înaltă calificare, precum și la reciclarea și policalificarea personalului muncitor — proces de importanță esențială pentru împrospătarea și îmbogățirea cunoștințelor profesionale.

Pentru perfecționarea continuă a activității de învățămînt se impune îmbunătățirea în continuare a programelor, a profilurilor și meseriilor în care se pregătesc elevii și studenții, astfel ca, pe această cale, formarea specialiștilor să se facă în profil larg, pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, în funcție de cerințele concrete ale procesului de producție, și să se asigure adaptarea rapidă și în alte domenii.

Se impune ca în activitatea de învățămînt să se acorde o mai mare atenție însușirii cunoștințelor de bază din disciplinele fundamentale — matematica, fizica, chimia, biologia, la care se adaugă disciplinele cu o puternică înrîurire educativă asupra tinerilor, cum sînt limba și literatura română, istoria și geografia patriei. Numai astfel poate fi îndeplinită menirea profund umanistă a școlii de a îmbina preocuparea pentru a asigura absolvenților o bogată pregătire de specialitate și, totodată, un larg orizont științific și cultural.

La temelia întregului nostru învățămînt trebuie să stea ferm cunoașterea și însușirea temeinică a concepției materialist-dialectice și istorice despre lume și viață, a teoriei revoluționare a partidului nostru, care aplică în mod creator adevărurile generale ale socialismului științific la condițiile concrete din România.

În procesul de pregătire a elevilor și studenților trebuie să se asigure, în continuare perfecționarea practicii în producție, pentru ca aceasta să asigure formarea deprinderilor necesare exercitării meseriilor în cele mai bune condiții, integrării rapide, cu bune rezultate, în activitatea productivă.

În fața învățămîntului se află sarcina de mare răspundere de a aduce o contribuție sporită la promovarea progresului tehnico-științific în întreaga economie și viață socială, la îndeplinirea programelor speciale din domeniul cercetării științifice. Așa cum sublinia secretarul general al partidului nostru, învățămîntul, cercetarea și producția trebuie să formeze un tot unitar, inseparabil.

O datorie de onoare a școlii a fost și rămîne educația revoluționară, profund științifică și larg umanistă a tinerelor generații. Învățămîntul trebuie să aducă o contribuție hotărîtoare la formarea omului nou, cu o înaltă conștiință revoluționară, comunistă, educat în spiritul dragostei de muncă, de dreptate și echitate socială, de respect și apărare a avuției naționale. Școala trebuie să cultive în rîndul tinerei generații puternice sentimente patriotice, hotărîrea de a servi neabătut țara, partidul și poporul, de a face totul pentru întărirea independenței și suveranității patriei, pentru progresul și înflorirea României socialiste. (Aplauze puternice, prelungite).

În cadrul programului general privind asigurarea forței de muncă, dezvoltarea și perfecționarea continuă a pregătirii cadrelor în perioada 1986—1990, Ministerul Educației și Învățămîntului, împreună cu ministerele, și alte organe centrale, au obligația să asigure actualizarea planurilor anuale și de perspectivă, îmbunătățirea organizării și conținutului activității de ridicare a pregătirii profesionale a cadrelor din toate domeniile, în raport cu noile cuceriri ale științei și tehnicii, cu cerințele dezvoltării economice și sociale a țării. Prin formele prevăzute de lege, de perfecționare și reciclare a cadrelor, trebuie să se asigure, potrivit programului, ca, o dată la 2—3 ani, fiecare om al muncii să urmeze o formă organizată de perfecționare a pregătirii sale profesionale.

Va trebui să se elaboreze, în cel mai scurt timp — așa cum a indicat secretarul general al partidului în cuvîntarea sa de la Congresul Oamenilor Muncii — un program special de perfecționare a cunoștințelor profesionale, și tehnice, de însușire și aplicare a cuceririlor științei și tehnicii în toate domeniile.

O mare răspundere pentru perfecționarea întregii activități din învățămînt revine cadrelor didactice, care au obligația să asigure un înalt nivel calitativ întregului proces instructiv-educativ, să se preocupe de perfecționarea continuă a pregătirii lor profesionale, politice și pedagogice, pe baza celor mai noi realizări ale cunoașterii umane în domeniul lor de specialitate, să fie model de ținută și comportare, să participe activ la formarea și educarea comunistă, revoluționară a elevilor și studenților, la întărirea spiritului de ordine și disciplină.

Toate forțele din învățămînt trebuie să fie larg mobilizate pentru a asigura dezvoltarea școlii românești în consens cu progresul științei, cu cerințele noii revoluții tehnico-științifice

și noii revoluții agrare, cu imperativele dezvoltării intensive a economiei naționale, ale edificării societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintării României spre comunism.

În realizarea obiectivelor fundamentale ale cercetării științifice și învățămîntului, un rol deosebit revine Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, care este chemat să asigure mobilizarea întregului potențial tehnico-științific în scopul realizării integrale a sarcinilor stabilite de planurile și programele pe care le avem pe acest an și pe întregul cincinal, a orientărilor privind dezvoltarea în perspectivă a României pînă în anul 2000.

Consiliul Național al Științei și Învățămîntului în întregul său și fiecare membru în parte va trebui să militeze neabătut, în spirit de înaltă exigență și răspundere, pentru perfecționarea continuă a activității în aceste sectoare deosebit de importante ale construcției noastre socialiste, pentru desfășurarea întregii creații științifice și tehnologice la nivelul cerințelor noii revoluții în știință și tehnică, pentru pregătirea multilaterală a cadrelor necesare tuturor domeniilor vieții economice și sociale, pentru perfecționarea continuă a pregătirii profesionale a oamenilor muncii, pentru ridicarea generală a gradului de cultură și cunoaștere al întregului popor.

Stimați tovarăși,

Acționînd pentru dezvoltarea economico-socială a țării, pentru progresul științei, învățămîntului, culturii, partidul și statul nostru acordă, totodată, o atenție deosebită vieții internaționale, participă activ la eforturile pentru promovarea fermă a politicii de pace și colaborare internațională.

Este cunoscut că, pe plan mondial, se menține încordarea internațională, continuă stările de tensiune, care creează mari pericole la adresa păcii și vieții popoarelor, a întregii omeniri.

Așa cum a subliniat, nu o dată, președintele României, problema fundamentală a epocii noastre o constituie astăzi oprirea cursei înarmărilor și trecerea la dezarmare, apărarea păcii și vieții popoarelor. Țara noastră acționează cu toată fermitatea în această direcție, militează hotărît pentru înlăturarea pericolului de război, pentru apărarea dreptului vital al popoarelor, al oamenilor — la viață, la pace.

Răspunzînd înflăcăratului apel lansat de președintele țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu, de la tribuna Marii Adunări Naționale, trebuie să intensificăm acțiunile noastre consacrate păcii și dezarmării, să ne mobilizăm larg forțele pentru a face și mai puternic auzit glasul de pace al României, pentru a afirma voința și hotărîrea poporului român de a lupta cu cea mai mare fermitate pentru a se pune capăt cursei înarmărilor pe Pămînt și în Cosmos, pentru dezarmare, pentru eliminarea pericolului unui război nuclear (Aplauze puternice; se scandează îndelung „Ceaușescu — Pace!").

Trăim epoca celui mai mare avînt al gîndirii științifice, a unor descoperiri epocale, care influențează adînc toate laturile existenței umane. În aceste condiții, ne este greu să calificăm altfel decît absurd și lipsit de sens ca o bună parte din strălucitele realizări ale minții umane, ale revoluției tehnico-științifice contemporane să fie utilizate pentru crearea de mijloace de distrugere în masă.

Experiența, viața au arătat cît de periculoase sînt scăparea de sub control a energiei nucleare, utilizarea fără discernămînt a unor substanțe chimice. Marile înfăptuiri ale geniului uman, care au astăzi capacitatea de a modifica profund natura și viața omului, cer din partea oamenilor de știință, ca și a oamenilor politici o înaltă conștiință civică și o mare răspundere morală.

Să militäm cu hotărîre pentru ca forțele și mijloacele de cercetare, precum și uriașele fonduri materiale și umane consacrate astăzi înarmărilor să fie orientate spre lichidarea subdezvoltării, a foametei și bolilor, pentru accesul neîngrădit al tuturor popoarelor, și în primul rînd, al țărilor în curs de dezvoltare, la cuceririle științei și civilizației moderne!

Oamenii de știință, înțelegîndu-și marile răspunderi ce le revin în lumea de azi, trebuie să-și unească forțele, să-și întărească conlucrarea și, împreună cu popoarele lor, să spună un NU hotărît înarmărilor nucleare, să se ridice împotriva oricăror experimentări și testări cu aceste arme, să determine să se treacă la reducerea și lichidarea treptată a stocurilor de arme nucleare a oricăror arme de distrugere în masă!

Este necesar, așa cum spunea președintele țării noastre, să se elaboreze un program complex de dezarmare, avînd ca obiectiv central eliminarea armelor nucleare, dar urmărind, în același timp, reducerea și eliminarea și a armelor clasice, convenționale, care nu sînt mai puțin amenințătoare pentru viața și pacea popoarelor.

După cum se știe, la propunerea președintelui țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu, Marea Adunare Națională a adoptat, în ultima sa sesiune, Legea cu privire la reducerea de către Republica Socialistă România, cu 5 la sută a armamentelor, efectivelor și cheltuielilor militare și la consultarea poporului în legătură cu aceasta, în cadrul unui referendum. Împreună cu întregul nostru popor, oamenii de știință, învățămînt și cultură, vor spune, fără îndoială, un DA hotărît în cadrul acestui referendum, ca o expresie a voinței nestrămutate de a ne angaja cu toate forțele și de a participa activ la cauza dezarmării și păcii. (Vii și puternice aplauze).

În acest an — proclamat „An Internațional al Păcii" — oamenii de știință și din învățămînt trebuie să se angajeze cu mai multă hotărîre în acțiuni concrete care să dea expresie voinței ferme a poporului român de a contribui activ la triumful rațiunii și păcii, de a asigura afirmarea unei politici noi, de trecere de la confruntare la rezolvarea numai prin tratative a tuturor problemelor litigioase dintre state.

Pronunțîndu-ne în modul cel mai hotărît pentru dezarmare și pace, să întărim necontenit conlucrarea noastră cu oamenii de știință din celelalte țări în lupta pentru promovarea acestor înalte idealuri și aspirații ale popoarelor, ale lumii de azi!

Să ne adresăm nemijlocit organizațiilor profesionale ale oamenilor de știință, asociațiilor științifice și culturale din toate țările lumii, cu chemarea de a acționa împreună pentru afirmarea politicii de dezarmare, de destindere, colaborare și pace! (Vii aplauze).

Acționînd strîns uniți, în cadrul Comitetului național „Oamenii de știință și pacea", cu întregul nostru popor, cu popoarele iubitoare de pace din întreaga lume, să asigurăm generațiilor de astăzi și generațiilor viitoare, pacea, libertatea și bunăstarea, într-o lume fără arme și fără războaie, a colaborării și înțelegerii între națiuni! (Aplauze puternice).

Stimați tovarăși,

În încheiere, doresc să-mi exprim convingerea că plenara noastră va dezbate într-un spirit de înaltă răspundere problemele înscrise pe ordinea de zi, că, pe baza concluziilor pe care le vom desprinde, vom putea stabili noi măsuri pentru progresul științei și învățămîntului românesc, pentru legarea lor tot mai strînsă de viață, de cerințele dezvoltării multilaterale a României socialiste, de cerințele promovării păcii și colaborării în întreaga lume. (Aplauze puternice, prelungite).

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice

I. Grupări critice

C.Z.: 621.31:621.36

În lucrare, se enunță principiul energiei critice, principiu care stă la baza determinării grupărilor critice de acțiuni sau de sarcini exterioare. Se dau cîteva exemple de grupări critice din termodinamică, mecanică, termomecanică etc. Se arată că relațiile obținute empiric sau semiempiric pentru starea critică, în cazul acțiunii mai multor sarcini exterioare, de natură sau de tipuri diferite, rezultă relativ simplu, prin particularizări, din principiul energiei critice.

This paper presents the crytical energy principle which helps to the determining of the crytical groups of external actions or strains. Some thermodynamical, mechanical and thermomechanical examples of crytical groups are given. The empirically or semi-empirically obtained relations for the crytical state — in case of action of several different external strains are relatively easily obtained by means of the crytical energy principle.

В работе излагается принцип критической энергии, лежащий в основе определения критических группировок внешних вод действий или нагрузок. Приводятся несколько примеров критических ггуппировок из термодинамики, механики, термомеханики и т.п.. Показано, что полученные эмпирическим или полуэмпирическим путем выражения для критического состояния, в случае действия нескольких внешних нагрузок различно природы или вида, вытекают сравнительно просто в частном порядке из принципа критической энергии.

1. Principiul energiei critice

În lucrarea [1] a fost enunțat **principiul energiei critice,** conform căruia, **în desfășurarea unui fenomen sau proces oarecare, starea critică se atinge atunci cînd suma energiilor transferate acestuia devine egală cu valoarea energiei critice, caracteristică fenomenului sau procesului analizat.**

Expresia matematică a conținutului acestui principiu este următoarea:

$$\sum_j \frac{E_j}{E_{cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1, \qquad (1)$$

în care E_j este energia transferată și absorbită de materia implicată în proces; energia E_j este „purtată" de forța generalizată P_j sau ea determină o asemenea „forță". E_{cr} este energia critică; la atingerea acesteia se produce un „salt" caracteristic procesului sau fenomenului considerat. E_{cr}, într-un caz dat, este o, *onstantă*, independentă de natura sau de tipul „forței" generalizate" purtătoare de energie. Practic, E_{cr} se poate calcula cu considerarea, de exemplu, a forței care determină atingerea stării critice. Pentru a pune în evidență acest lucru, se înlocuiește E_{cr} cu $E_{cr,j} = E_{cr}$, încît relația (1) devine.

$$\sum_j \left(\frac{E}{E_{cr}}\right)_j \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1. \qquad (2)$$

În relațiile anterioare, „forța" P acționează în sensul care duce la atingerea stării critice, iar

$$\operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = \begin{cases} +1 & \text{dacă efectul acțiunii „forței" } P_j \text{ are același sens cu efectul acțiunii forței } P; \\ -1 & \text{dacă efectul acțiunii „forței" } P_j \text{ este de sens contrar efectului acțiunii forței } P. \end{cases}$$

Energiile E_j și E_{cr} sînt *energii specifice;* ele se exprimă în J/kg.

În cuprinsul principiului energiei critice se utilizează o mărime fizică *unică*, *energia*, pentru cauză și pentru efectul ei, indiferent de natura sau de tipul „forței" purtătoare de energie. Aceasta permite *tratarea unitară* a unor fenomene, procese etc., de natură complet diferită.

2. Energia critică

În continuare se dau cîteva exemple din care rezultă că un anumit fenomen, proces fizic, sau fizico-

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic—București Facultatea de Mecanică.

chimic se declanşează numai în momentul în care *energia de acţiune* atinge o anumită valoare, denumită energie critică pentru fenomenul sau pentru procesul respectiv.

a. Pentru descompunerea unei molecule în componentele ei, $AB \rightarrow A + B$, trebuie să i se transfere o cantitate de energie egală cu energia de legătură moleculară;

b. Pentru a extrage un electron dintr-un metal, electronului trebuie să i se transfere o anumită cantitate de energie; energia minimă necesară este denumită energie de extracţie, E_e.

c. În cazul atomilor izolaţi, un foton al unei unde incidente poate smulge un electron din atom, numai dacă îi transferă acestuia o cantitate de energie superioară energiei de ieşire, E_i.

d. Existenţa unei ordonări a nivelurilor de energie, caracteristică structurii atomului, vine în sprijinul ideii unor valori critice ale energiei.

e. La scară macroscopică, unele transformări ale substanţelor se produc la temperaturi fixe, caracteristice; ele corespund acumulării unei anumite cantităţi de energie termică. De exemplu, energia specifică termică pentru topirea unui corp cristalin la o anumită presiune p, calculată faţă de temperatura de 0 K, este.

$$E_t = \int_0^{T_t} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T + \lambda_t(p), \tag{3}$$

în care:

$T_t = T_t(p)$ este temperatura de topire în K, la presiunea p;

$c_p(T)$ — căldura specifică la presiune constantă;

$\lambda_t(p)$ — căldura latentă de topire la presiunea p.

Energia specifică termică, necesară vaporizării unei substanţe solide, cristaline, la presiunea p, calculată faţă de temperatura de 0 K;

$$E_v = E_t + \int_{T_t}^{T_v} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T + \lambda_v(p), \tag{4}$$

unde:

$T_v = T_v(p)$ este temperatura de vaporizare la presiunea p;

$\lambda_v(p)$ — căldura latentă de vaporizare la presiunea p, iar E_t este dat de relaţia (3).

Cele două transformări de stare, la o presiune dată, sînt caracterizate de valori fixe ale energiei termice acumulate; acestea reprezintă **cele două niveluri critice ale energiei specifice acumulate** pentru un material solid, cristalin.

Cu mărirea presiunii p, cresc temperaturile T_t şi T_v, precum şi λ_t şi λ_v. În consecinţă, pentru un interval de presiuni $p \in [p_1; p_2]$, E_t şi E_v nu au cîte o singură valoare, ci cîte un **spectru de valori critice.**

Pentru materialele amorfe ca şi pentru cele semicristaline, caracterizate de intervale de temperaturi de transformare de stare:

$$E_t = \int_0^{T_{t,s}} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T, \qquad E_v = \int_0^{T_{v,s}} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T, \tag{5}$$

în care $T_{t,s}$, $T_{v,s}$ reprezintă temperatura la sfîrşitul intervalului de topire, respectiv, la sfîrşitul intervalului de vaporizare.

f. Un corp începe să alunece pe un plan orizontal rugos, numai după ce energia mecanică aplicată pe direcţia deplasării, depăşeşte o valoare minimă, egală cu lucrul mecanic al forţei de frecare (energie critică, inferioară).

g. Un corp poate fi ridicat în cîmpul gravitaţional numai după ce energia mecanică aplicată (în sensul dorit) depăşeşte energia corespunzătoare inerţiei (reluctanţei) corpului.

h. Starea limită, la solicitarea statică bi- sau tridimensională a unui corp, se atinge atunci cînd energia specifică totală acumulată de corp pentru variaţia formei sale E_f devine egală cu valoarea ei limită E_{lim} de la solicitarea uniaxială, respectiv:

$$\sum_{i,j=1}^{3} (E_f)_{i,j} = E_{\mathrm{lim}} \tag{6}$$

unde $(E_f)_{ij}$ este valoarea lui E_f corespunzătoare componentei τ_{ij} a deviatorului tensorului tensiunii. Deci, starea limită este determinată de acumularea în material a unei anumite cantităţi de energie de deformare, independent de numărul direcţiilor de solicitare;

i. La solicitarea la oboseală termică (solicitare termociclică a materialelor solide), starea limită, în general, se atinge atunci cînd suma cantităţilor de energie acumulate de material (ca urmare a deformaţiilor plastice succesive) la fiecare ciclu, ΔE_n, devine egală cu energia acumulată pînă la rupere E_r la solicitarea de întindere uniaxială:

$$\sum_n \Delta E_n = E_r, \tag{7}$$

unde E_r este o constantă a materialului.

j. Exprimarea unor caracteristici fizice, chimice etc., în funcţie de conceptul de energie, duce la ideea existenţei unei valori critice a acestora. Astfel, constanta vitezei de reacţie, durata pînă la ruperea unui material şi viscozitatea se exprimă prin relaţii de tipul relaţiei Svante Arrhenius (1889) care conţine energia de activare E a procesului la care se referă mărimea respectivă;

— constanta vitezei de reacţie k, la formarea unui produs prin reacţia moleculelor unor reactanţi, la temperatura T, are expresia:

$$\mathrm{k} = \mathrm{A} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \tag{8}$$

unde A este o constantă a cărei valoare depinde de specia moleculelor;

— durata t_r pînă la ruperea unui material solicitat la temperatura T, superioară temperaturii de fluaj (T_{fl}), are expresia [2]:

$$t_r = \mathrm{B} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \tag{9}$$

unde B este o constantă (în unităţi de timp) dependentă de tensiunea σ_0, aplicată materialului la

momentul t_0;

— viscozitatea unui fluid la temperatura T are expresia:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (10)$$

în care μ_0 este o constantă de material (în unităţi de viscozitate). În relaţiile (8)—(10) E se măsoară în J/mol; R = 8,3146 J/mol. K — constantă universală; T se măsoară în K.

3. Grupări critice de sarcini

Cu ajutorul principiului energiei critice, pot fi explicate unele fenomene cunoscute, care decurg sub acţiunea simultană a mai multor acţiuni exterioare.

Dacă unele acţiuni exterioare oarecare A_1, A_2 — A_n intervin simultan asupra unui corp material, se pune problema de a găsi în ce raport trebuie să fie aceste acţiuni pentru a aduce corpul în stare critică. Starea critică poate fi o schimbare de stare termodinamică, pierderea stabilităţii (flambaj), ruperea materialului etc. şi, în general, toate stările limită corespunzătoare bifurcărilor de comportare.

Aplicarea principiului energiei critice presupune cunoaşterea valorii critice corespunzătoare fiecărei acţiuni, A_1, — A_n, în parte [1, 3].

a. **Principiul independenţei acţiunii forţelor,** conform căruia efectul acţiunii unei forţe este independentă de acţiunea celorlalte forţe, poate fi exprimat şi în modul următor: *efectul total* al acţiunii mai multor forţe, fiecare purtătoarea unei anumite cantităţi de energie, este egal cu *suma efectelor* produse, în mod independent, de fiecare forţă. Cu alte cuvinte, energia efect totală E_e (determinată de acţiunea simultană a forţelor) este egală cu suma algebrică a energiilor efect $E_{e,j}$ determinată de acţiunea fiecărei forţe F_j, în parte:

$$E_e = \sum_j E_{e,j} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{E_{e,j}}{E_e}\right), \quad (11)$$

în care:

$$\operatorname{sign}\left(\frac{E_{e,j}}{E_e}\right) = \begin{cases} +1 \text{ dacă efectul energiei } E_{e,j} \text{ purtată de forţa } F_j \text{ este de acelaşi sens cu efectul } E_e; \\ -1 \text{ dacă efectul energiei } E_{e,j} \text{ este de sens contrar efectului } E_e. \end{cases}$$

Energia—efect totală este determinată de forţa rezultantă $\vec{F}$, încît se poate scrie că:

$$E_e(\vec{F}) = \sum E_e(\vec{F}_j), \quad (12)$$

În cazul unei acţiuni energetice asupra unui corp material real, energia efect se regăseşte ca energie efect de deplasare $E_e(d_{ij})$ şi energie efect de deformare $E_e(\varepsilon_{ij})$, respectiv:

$$E_e(\vec{F}_j) = E_e(d_{ij}) + E_e(\varepsilon_{ij}) \quad (13)$$

unde:

F_j este vectorul forţei j;

d_{ij} — tensorul deplasării;

ε_{ij} — tensorul deformării corpului material.

Prin urmare, principiul independenţei acţiunii forţelor poate fi considerat ca un caz particular al principiului grupării critice.

b. Temperatura de topire T_t a unui corp material depinde de tensiunea aplicată acestuia. Pe baza relaţiei (2) se poate scrie:

$$\frac{E(T_t)}{E_{cr}(T_t)} + \frac{E(\sigma_{ij})}{E_{cr}(\sigma_{ij})} \operatorname{sign}\frac{E(\sigma_{ij})}{E(T)} = 1 \quad (14)$$

unde:

$E(T_t) \sim [T_t(\sigma) - T_0]^a$, iar $E_{cr}(T_t) \sim [T_t(0) - T_0]^a$;

$T_t(0)$ — temperatura de topire în absenţa tensiunii mecanice;

T_0 — temperatura-standard a mediului ambiant;

$T_t(\sigma)$ — temperatura de topire în cazul acţiunii mecanice caracterizată de tensorul tensiunii σ_{ij};

$E(\sigma_{ij})$ — energia acţiunii mecanice aplicată în timpul topirii;

$E_{cr}(\sigma_{ij})$ — energia mecanică (de compresiune) care, aplicată la temperatura T_0, aduce corpul material la starea de topire;

$$\operatorname{sign}\frac{E(\sigma_{ij})}{E(T)} = \begin{cases} -1 \text{ dacă valoarea lui } E(\sigma_{ij}) \text{ este determinată de tensiunile de compresiune;} \\ +1 \text{ dacă valoarea lui } E(\sigma_{ij}) \text{ este determinată de tensiunile de întindere.} \end{cases}$$

În cazul particular în care tensorul σ_{ij} se reduce la o singură componentă σ, (întindere sau compresiune uniaxială), ţinînd seama că, în general:

$$E(\sigma_{ij}) \sim \sigma^b \text{ şi } E_{cr}(\sigma_{ij}) \sim [\sigma_{cr}(T_0)]^b,$$

relaţia (14) devine:

$$\left[\frac{T_t(\sigma) - T_0}{T_t(0) - T_0}\right]^a + \left[\frac{|\sigma|}{\sigma_{cr}(T_0)}\right]^b \cdot \operatorname{sign}\frac{E(\sigma_{ij})}{E(T)} = 1 \quad (15)$$

în care a şi b sînt constante de material, iar $\sigma_{cr}(T_0)$ este tensiunea de compresiune care aplicată singură, la temperatura T_0, aduce corpul material la starea de topire.

În mod similar se pune problema în cazul evaporării unui fluid. În relaţia (15), în prima aproximaţie, se poate considera $a = 1$ şi $b = 2$.

Tensiunea de compresiune $\sigma_{cr}(T_0)$ poate fi determinată scriind că energia de compresiune este egală cu energia termică acumulată *pînă la* atingerea temperaturii de topire T_t, respectiv:

$$E_{cr}(\sigma_{cr}) = E_{th}(T_t), \quad (16)$$

sau:

$$\int_0^{\sigma_{cr}} \sigma \cdot d\varepsilon = \int_{T_0}^{T_t} c_p(T) \cdot dT. \quad (17)$$

Valoarea lui σ_{cr} rezultă în funcţie de comportarea mecanică a materialului la compresiune, respectiv în funcţie de dependenţa $\sigma - \varepsilon$.

În cazul unei dependenţe $\sigma - \varepsilon$ liniară, $\sigma = M_e\varepsilon$, iar:

$$\int_0^{\sigma_{cr}} \sigma \cdot d\varepsilon = \frac{\sigma_{cr}^2}{2M_e}, \quad (18)$$

astfel încît:

$$\sigma_{cr} = \left[2M_e \cdot \int_{T_0}^{T_t} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T \right]^{1/2}$$

Dacă în decursul solidificării unei topituri de polimer, de la temperatura T_t la T_0, acesta este tensionat (etirat), energia corespunzătoare acțiunii mecanice E_m rămîne încorporată în material (energie remanentă). Energia critică, corespunzătoare topirii după etirare, devine:

$$E_{cr}(T_t') = E_{cr}(T_t) + E_m \qquad (19)$$

Deoarece $E_{cr}(T_t) = m.c\,(T_t - T_0)$, iar $E_{cr}(T') = mc.(T_t' - T_0)$, în care m este masa polimerului, c — căldura sa specifică medie și T_t — temperatura de topire după etirare, din relația (19) se obține:

$$T_t' = T_t + \frac{E_m}{m \cdot c}, \qquad (20)$$

ceea ce înseamnă că temperatura de topire, măsură a *împotrivirii* (reluctanței) la schimbarea de stare crește cu mărirea densității de energie E_m/m acumulată în material [4].

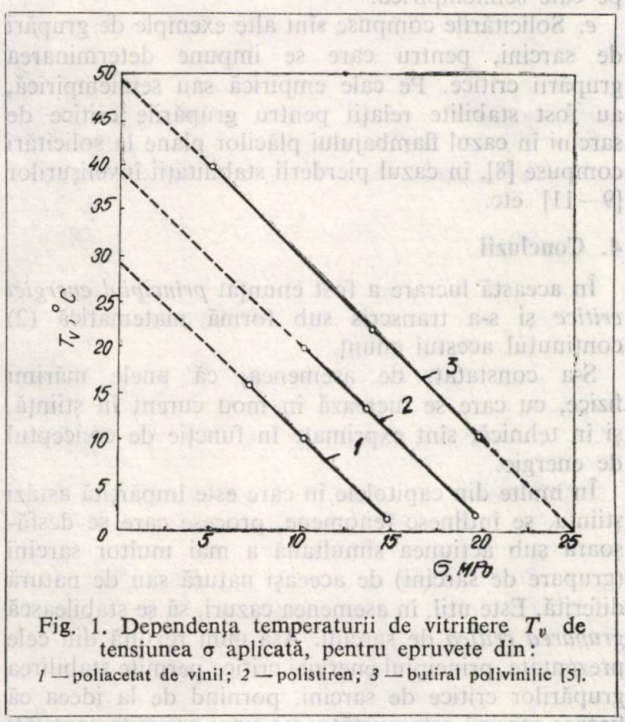


Fig. 1. Dependența temperaturii de vitrifiere T_v de tensiunea σ aplicată, pentru epruvete din:
1 — poliacetat de vinil; *2* — polistiren; *3* — butiral polivinilic [5].

c. S-a constatat experimental că temperatura de vitrifiere, T_v, a unui polimer amorf sau a unui polimer semicristalin se micșorează cu mărirea tensiunii σ aplicată acestuia. Determinări efectuate pe epruvete solicitate termic și mecanic au arătat că temperatura de vitrifiere, într-un anumit interval de variație a tensiunii σ, descrește liniar cu creșterea lui σ (fig. 1).

Din relația generală (2) se obține:

$$\frac{E(T_v)}{E(T_{v,cr})} + \frac{E(\sigma)}{E(\sigma_{cr})} \cdot \mathrm{sign}\left[\frac{E(T)}{E(\sigma)}\right] = 1, \qquad (21)$$

unde:

$E(T) \sim (T_v - T_0)$ este energia termică în momentul atingerii temperaturii de vitrifiere T_v în prezența tensiunii σ;

$E(T_{v\,cr}) \sim (T_{v,cr} - T_0)$ — energia termică la atingerea temperaturii de vitrifiere, $T_{v,cr}$, în absența altor acțiuni exterioare ($\sigma = 0$);

$E(\sigma) \sim \int_0^{\sigma} \sigma \cdot \mathrm{d}\sigma$ — energia mecanică în prezența căreia se atinge temperatura T_v;

$E(\sigma_{cr}) \sim \int_0^{\sigma_{cr}} \sigma \cdot \mathrm{d}\sigma$ — energia mecanică, care, acționînd singură, determină atingerea temperaturii de vitrifiere $T_{v,cr}$.

Din bilanțul energiilor, corespunzătoare atingerii temperaturii de vitrifiere, prin acțiune mecanică și respectiv termică se obține:

$$E(\sigma_{cr}) = E(T_{v,cr}),$$

În cazul solicitării uniaxiale, se obține,

$$\int_0^{\sigma_{cr}} \sigma \cdot \mathrm{d}\varepsilon = \int_{T_0}^{T_{v,cr}} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T, \qquad (22)$$

unde T_0 este temperatura-standard.

În cazul comportării mecanice liniare a materialului la $\sigma \leqslant \sigma_{cr}$, din relațiile (18) și (22) se obține:

$$\sigma_{cr} = \left[2M_e \cdot \int_{T_0}^{T_{v,cr}} c_p(T) \cdot \mathrm{d}T \right]^{1/2} \qquad (23)$$

Ținînd seama de acestea, precum și de faptul că $\mathrm{sign}\,[E(T)/E(\sigma)] = +1$, se obține:

— în cazul comportării mecanice liniare a materialului:

$$\frac{T_v - T_0}{T_{v,cr} - T_0} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 = 1, \qquad (24)$$

în care s-a înlocuit $E(\sigma) = \int_0^{\sigma} \sigma \cdot \mathrm{d}\varepsilon = \sigma^2/(2\,M_e)$;

— în cazul comportării mecanice neliniare a materialului, dată de relația:

$$\sigma = M_e \cdot \varepsilon^a,$$

se obține:

$$E_m(\sigma) = \int_0^{\sigma} \sigma \cdot d\,\varepsilon = \frac{1}{(a+1) \cdot M_e^{1/a}} \sigma^{\left(\frac{1}{a}+1\right)};$$

$$E_m(\sigma_{cr}) = \int_0^{\sigma_{cr}} \sigma \cdot d\,\varepsilon = \frac{1}{(a+1)\,M_e^{1/a}} \sigma_{cr}^{\left(\frac{1}{a}+1\right)}.$$

Ca urmare, din relația (2) și pe baza celor expuse rezultă:

$$\frac{T_v - T_0}{T_{v,cr} - T_0} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} = 1. \qquad (25)$$

În cazul comportării liniare, $a = 1$, încît relația generală (25) se reduce la relația (24).

Reprezentarea grafică a dependenței $T_v(\sigma)$ este, în general, o curbă cu concavitatea spre originea axelor de coordonate (fig. 2);

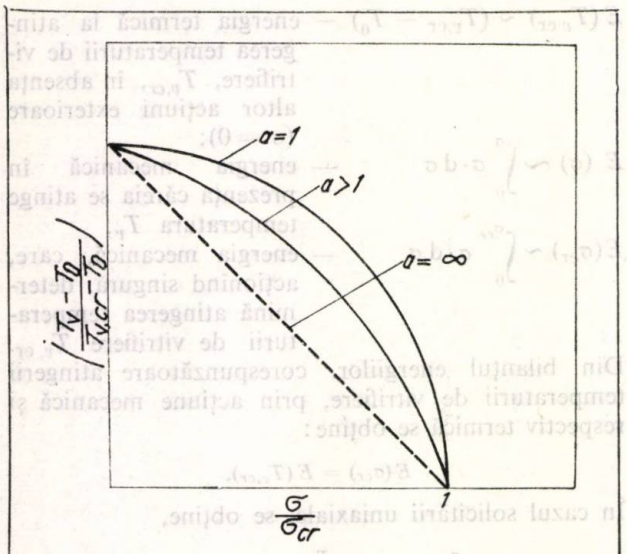


Fig. 2. Dependența generală a raportului $\frac{T_v - T_0}{T_{v,cr} - T_0}$ de σ/σ_{cr} (25).

— în cazul unui corp rigid, $a \to \infty$, relația (25) se reduce la o dreaptă:

$$\frac{T_v - T_0}{T_{v,cr} - T_0} + \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} = 1. \tag{26}$$

Prin urmare, comportarea termică a materialelor nu poate și nu trebuie să fie tratată independent de comportarea lor mecanică.

În general, așa cum rezultă și din aplicarea principiului energiei critice, comportarea corpurilor reale trebuie analizată din punct de vedere termomecanic.

d. Pulsația proprie fundamentală p_1 a unei bare supuse încovoierii, precum și acțiunii unei sarcini axiale F este diferită de pulsația proprie fundamentală $p_{1,cr}$ în absența acțiunii sarcinii F. Interdependența dintre pulsațiile proprii p_1 și $p_{1\,cr}$ este dată de relația [6]:

$$p_1 = p_{1,cr} \cdot \sqrt{1 \pm \frac{F}{F_{cr}}}, \tag{27}$$

în care F_{cr} este sarcina critică de flambaj a barei respective (pierderea stabilității în cazul acțiunii numai a sarcinii F_{cr}). Semnul + se ia dacă F determină întindere și — dacă F comprimă bara.

Se poate arăta că relația (27) rezultă din relația generală (2). Pentru un material cu comportare liniar-elastică, energia specifică mecanică acumulată prin deformare în timpul vibrației neamortizate se compune din energie cinetică și energie potențială [7]; suma lor este o constantă, egală cu energia potențială (specifică) maximă. Aceasta este proporțională cu patratul pulsației proprii (factorul de proporționalitate este o constantă), astfel încît:

$$\frac{E_m(p_1)}{E_{m,cr}(p_{1,cr})} = \left(\frac{p_1}{p_{1,cr}}\right)^2. \tag{28}$$

Pe de altă parte, energia specifică acumulată prin deformarea sub acțiunea sarcinii F este proporțională (pentru comportarea liniar-elastică a materialului) cu pătratul lui F [3], astfel încît:

$$\frac{E_m(F)}{E_m(F_{cr})} = \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2. \tag{29}$$

Dacă sarcina F acționează instantaneu, se poate scrie:

$$\frac{E_m(F)}{E_m(F_{cr})} = \frac{F}{F_{cr}}. \tag{30}$$

Din relațiile (2), (28) și (29) se obține:

$$\left(\frac{p_1}{p_{1,cr}}\right)^2 + \left(\frac{F}{F_{cr}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{p_1}{F}\right) = 1, \tag{31}$$

unde:

$$\operatorname{sign}\left(\frac{p_1}{F}\right) = \begin{cases} +1 \text{ dacă forța } F \text{ produce compresiune;} \\ -1 \text{ dacă forța } F \text{ produce întindere.} \end{cases}$$

În mod analog din relațiile (2), (28) și (30) rezultă:

$$\left(\frac{p_1}{p_{1,cr}}\right)^2 + \frac{F}{F_{cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{p_1}{F}\right) = 1. \tag{32}$$

Relația (32) este identică cu relația (27) stabilită pe cale semiempirică.

e. Solicitările compuse sînt alte exemple de grupări de sarcini, pentru care se impune determinarea grupării critice. Pe cale empirică sau semiempirică, au fost stabilite relații pentru grupările critice de sarcini în cazul flambajului plăcilor plane la solicitări compuse [8], în cazul pierderii stabilității învelișurilor [9—11] etc.

4. Concluzii

În această lucrare a fost enunțat *principiul energiei critice* și s-a transcris sub formă matematică (2) conținutul acestui enunț.

S-a constatat, de asemenea, că unele mărimi fizice, cu care se lucrează în mod curent în știință, și în tehnică, sînt exprimate în funcție de conceptul de energie.

În multe din capitolele în care este împărțită astăzi știința, se întîlnesc fenomene, procese care se desfășoară sub acțiunea simultană a mai multor sarcini (grupare de sarcini) de aceeași natură sau de natură diferită. Este util, în asemenea cazuri, să se stabilească *gruparea critică* de sarcini. Așa cum rezultă din cele prezentate, principiul energiei critice permite stabilirea grupărilor critice de sarcini, pornind de la ideea că fiecare sarcină este purtătoarea unei anumite cantități de energie.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), 35, nr. 9, 1984, p. 858.
2. LEPIN, G. F., „Polzucesti metallov i kriterii jaroprocinosti", Ed. Metalurghia, Moskva, 1976, p. 148.
3. JINESCU, V. V., Construcția de mașini, 37, nr. 4, 1985, p. 183.
4. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), 34, nr. 6, 1983, p. 493.
5. * * *, „Perehodi i relaksationnie iavlenia v polimerah", editor R. J. Bolyer, Izd. Mir. Moskva, 1968, p. 12 și 305.
6. RENERT, M., „Calculul și construcția utilajului himic" II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1970.
7. VOINEA, R., VOICULESCU, D. și CEAUȘU, V., „Mecanica", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
8. PETRE, A., „Calculul structurilor de aviație", Ed. Tehnică, București 1984.
9. LIZIN, V. T. și PIATKIN V. A., „Proektirovannie tonkostennih konstrukții", Mașinostroenie, Moskva, 1976.
10. GIONCU, V. și IVAN, M., „Instabilitatea structurilor din plăci curbe subțiri", Ed. Academiei R.S.R., București, 1978.
11. KOLLÁR, L. și DULACSKA, E., „Buckling of Shells for Engineers", Akadémiai Kiado, Budapesta, 1984.

Intrat în redacție: 1.VIII.1986

DAN GEANĂ

O nouă ecuație de stare pentru fluide

II. Aplicații la calculul echilibrelor de faze

C.Z.: 54–14: 541.123.2

Ecuația de stare cubică prezentată într-o lucrare anterioară este aplicată în calculul echilibrelor de faze la fluide pure și amestecuri. Ecuația este generală, toate formele cubice prezentate în literatură rezultînd drept cazuri particulare, prin impunerea unor restricții corespunzătoare. Pentru fluide pure, ecuația conține doi parametri care pot fi determinați pe baza densității lichidelor la temperatura normală de fierbere. La amestecuri, este necesară introducerea parametrilor de interacțiune binari.

The cubic equation of state proposed in our previous paper is applied to the calculation of the phase equilibria of pure fluid substances and mixtures. The equation is general, all the cubic forms proposed in the literature being particular cases under suitable restrictions. For pure fluids, the equation has two adjustable parameters which can be determined from known liquid densities at normal boiling temperature. For mixtures, it is necessary to introduce binary interaction parameters.

Кубическое уравнение состояния, изложенное в одной предыдущей работе применяется при расчете фазовых равновесий у чистых флюидов и смесей. Уравнение является общим, все описанные в литературе кубические формы, вытекая как частными случаями наложением соответствующих запретов. Для чистых флюидов уравнение содержит два параметра, которые могут определяться на основе плотности жидкостей при нормальной температуре кипения. В случае смесей необходимо введение бинарных параметров взаимодействия.

În prima parte a acestei lucrări [1] s-a prezentat o nouă ecuație de stare, obținută prin modificarea ecuației Himpan [2] și reducere pe baza unei proceduri propuse într-o altă lucrare [3]. Noua ecuație de stare prezintă o flexibilitate mărită față de ecuațiile anterioare [2, 3], datorită introducerii parametrului m, care poate modifica prin valorile sale forma izotermelor calculate pentru un fluid. În acest fel, noua ecuație de stare poate descrie comportarea diferitelor fluide pe tot domeniul de densități, deci și comportarea lichidului.

În formă redusă, noua ecuație de stare este:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A/T_r^m}{(U + D)^2 + C} \qquad (1)$$

unde $U = Z_c (V_r - 1)$ și:

$$A = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}; \quad B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \qquad (2)$$

$$C = \frac{(\alpha_c - 1\,(3m + 4 - \alpha_c)}{4\,(\alpha_c + m)^3}; \quad D = \frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m}$$

Ecuația (1) are astfel ca parametri factorul de compresibilitate Z_c, criteriul lui Riedel α_c [4]:

$$\alpha_c = (\partial P_r/\partial T_r)_{P_r = 1;\, T_r = 1} \qquad (3)$$

și factorul de modificare a izotermelor, m.

Pentru a satisface exact condițiile critice, Z_c este fixat pentru un fluid pe baza valorilor experimentale critice; $Z_c = P_c V_c / RT_c$, astfel încît ecuația (1) mai depinde parametric de α_c și m. În prima parte [1] s-a arătat prin cîteva exemple cum pot fi estimate valorile parametrilor α_c și m pentru o serie de fluide pure, astfel încît să fie redată comportarea PVT a acestora.

În această lucrare sînt prezentate aplicații ale ecuației de stare (1–3) la calculul echilibrelor de faze lichid-vapori la fluide pure și amestecuri. Tratarea amestecurilor de fluide se face pe baza regulilor de amestecare de tip van der Waals, propusă în [1] (ec. 22). Rezultatele obținute pentru o serie de fluide de interes practic permit evidențierea calităților ecuației de stare în redarea echilibrelor de faze. Datorită simplității, noua ecuație de stare poate fi utilă în

* Lucrare prezentată la a 11-a ediție a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", București, 1986.

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

calcule ale proprietăților PVT și ale echilibrelor lichid-vapori ale fluidelor și amestecurilor de fluide folosite în tehnologia chimică.

Echilibre lichid — vapori în fluide pure

Calculul echilibrului lichid-vapori pentru un component pur constă în determinarea la temperatură constantă a presiunii (de vapori) și a densităților fazelor coexistente. Efectuînd calcule la diferite temperaturi, $T \leqslant T_c$, se obține curba de echilibru sau curba conodă (binodală) a sistemului. Există două proceduri care se utilizează pentru calcule:

— Metoda bazată pe ecuația de echilibru:

$$f^L = f^V \tag{4}$$

în care fugacitățile f^L (lichid saturat) și f^V (vapori saturați) sînt calculate cu o ecuație de stare. Metoda este iterativă, conform algoritmului:

a) se estimează pentru temperatura dată o valoare a presiunii de vapori;

b) se calculează densitățile fazelor cu ecuația de stare;

c) se obține o nouă estimare a presiunii, de exemplu utilizînd metoda Newton, și se reia de la (b) pînă cînd ecuația de echilibru (4) este satisfăcută cu o eroare prestabilită.

Această procedură după Anderson și Prausnitz [5] nu este „robustă", adică nu duce în toate cazurile care prezintă interes practic la rezultate neambigue. Situațiile în care procedura menționată nu este „robustă" sînt la temperaturi în domeniul critic și la temperaturi foarte joase.

— Metoda bazată pe ecuația de echilibru:

$$G^L = G^V \tag{5}$$

sau:

$$F^L + PV^L = F^V + PV^V \tag{6}$$

unde G este entalpia liberă, iar F — energia liberă. Ecuația de echilibru poate fi scrisă în forma:

$$P = \frac{F^L - F^V}{V^V - V^L} = \frac{\int_{V^L}^{V^V} PdV}{V^V - V^L} \tag{7}$$

sau:

$$P = \frac{\int_{\rho^L}^{\rho^V} Pd\left(\frac{1}{\rho}\right)}{(1/\rho^V - 1/\rho^L)} \tag{8}$$

Integrala poate fi calculată pe baza unei ecuații de stare. Algoritmul procedurii este:

a) se estimează pentru o temperatură dată o valoare a presiunii de vapori P;

b) se calculează cu ecuația de stre densitățile fazelor;

c) se calculează o nouă estimare a presiunii P din ecuația (8) cu densitățile obținute la pct. (*b*). Se repetă de la (*b*) pînă cînd diferența dintre presiunile la două iterații consecutive este mai mică decît o eroare prestabilită, de exemplu $|\Delta P/P| < 10^{-4}$.

Această metodă corespunde binecunoscutei construcții grafice a lui Maxwell.

În această lucrare s-a folosit ultima metodă, modificată pentru mărimi reduse în forma:

$$P_r = \frac{\int_{V_r^L}^{V_r^V} P_r\, dV_r}{V_r^V - V_r^L} \tag{9}$$

Integrala este dată de expresia:

$$\int_{V_r^L}^{V_r^V} P_r \mathrm{d}V_r = \frac{T_r}{Z_c} \ln \frac{U_V + B}{U_L + B} + \frac{A}{Z_c T_r^m} (E^V - E^L) \tag{10}$$

unde:

$$E = \frac{1}{\sqrt{C}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{C}}{U + D}, \text{ pentru } C > 0$$

$$E = \frac{1}{2\sqrt{-C}} \ln \frac{U + D + \sqrt{-C}}{U + D - \sqrt{-C}}, \text{ pentru } C < 0 \tag{11}$$

$$E = \frac{1}{U + D}, \text{ pentru } C = 0$$

cu U_V pentru faza vapori și, respectiv, U_L pentru faza lichidă.

Trebuie remarcat faptul că ecuația (9) (și deci procedura) poate fi utilizată numai dacă pentru presiunea încercată ecuația de stare are trei rădăcini reale distincte în volum, adică izobara intersectează izoterma în trei puncte. În caz contrar, existînd o singură rădăcină reală în volum sau una multiplă, ecuația (9) nu poate fi folosită. În această situație se recomandă folosirea singurei rădăcini, după atribuirea ei uneia dintre faze, cuplată cu valoarea minimă ($V_{r,\min}$) sau maximă ($V_{r,\max}$) de pe izoterma calculată. Pentru calculul valorilor $\rho_{\min}$ și $\rho_{\max}$ se sugerează [5] rezolvarea ecuației derivatei $P' = (\partial P/\partial \rho)_T = 0$. În [5] se discută în detaliu metoda de rezolvare a ecuației de stare cuplată cu rezolvarea ecuației $P' = 0$. Ca metode numerice se recomandă metoda secantei, metoda Newton-Raphson, metoda hiperbolică și metoda Müller, descrise pe larg în cărți de analiză numerică (de exemplu [6, 7]).

În această lucrare s-a utilizat metoda analitică a lui Cardano pentru rezolvarea ecuației cubice de stare redusă, rearanjată în forma [8]:

$$X^3 + \left(F - \frac{T_r}{P_r}\right) X^2 + \left[H + \frac{1}{P_r}\left(\frac{A}{T_r^m} - FT_r\right)\right] X - H\frac{T_r}{P_r} = 0 \tag{12}$$

cu $X = U + B$

$$F = 2(D - B) \text{ și } H = C + (D - B)^2 \tag{13}$$

Soluția directă este în $(U + B)$, din care rezultă V_r și apoi densitatea. Aproximarea inițială a presiunii de vapori s-a făcut cu ecuația Frost și Kalkwarf [9]:

$$\ln P^S = A + B/T + C \ln T + DP^S/T^2, \; P^S \text{ în mm Hg} \tag{14}$$

cu constante de tip Harlacher-Braun [10] după [11].

Tabelul 1

ECHILIBRUL DE FAZE LICHID-VAPORI PENTRU Ar. $Z_c = 0{,}29121$. DATE EXPERIMENTALE [15, 16]

T, K	P^{ex}, atm	P^c, atm	ρ_L^{ex}, mol/dm³	ρ_L^c, mol/dm³	ρ_V^{ex}, mol/dm³	ρ_V^c, mol/dm³
83,81[t]	0,680	0,832* 0,688** 0,703***	35,473	34,093 34,614 35,790	0,103	0,124 0,102 0,105
85	0,779	0,942 0,785 0,802	35,286	33,994 34,513 35,676	0,117	0,139 0,116 0,118
87,3[f]	1,000	1,185 1,003 1,024	34,892	33,797 34,312 35,447	0,146	0,172 0,145 0,148
90	1,320	1,530 1,314 1,342	34,438	33,555 34,064 35,166	0,189	0,217 0,185 0,189
100	3,204	3,493 3,142 3,201	32,816	32,531 33,018 33,987	0,426	0,465 0,415 0,423
110	6,578	6,893 6,410 6,515	31,044	31,254 31,710 32,527	0,838	0,888 0,817 0,832
120	11,972	12,252 11,681 11,835	29,048	29,602 30,016 30,658	1,511	1,579 1,489 1,512
130	19,968	20,168 19,599 19,789	26,680	27,343 27,697 28,142	2,602	2,723 2,617 2,648
140	31,260	31,364 30,946 31,117	23,584	23,930 24,192 24,417	4,494	4,788 4,676 4,710
150	46,768	46,778 46,732 46,775	17,044	16,430 16,499 16,513	9,816	10,556 10,506 10,515
150,86	48,34	48,34	13,41			13,41

* Valori calculate cu $\alpha_c = 5{,}7422$ (ecuația (9), [1]), $m = 0{,}1$.

** Valori calculate cu $\alpha_c = 5{,}9125$, $m = 0{,}15$ estimate la $T_f = 87{,}3$ K

*** Valori calculate prin optimizarea parametrilor $\alpha_c = 5{,}825$, $m = 0{,}1625$ utilizînd date la temperaturile 90, 100, 110, 120, 130, 140 K, t — punct triplu ; f — punct normal de fierbere.

Procedura a prezentat o bună convergență în toate cazurile, cu excepția presiunilor foarte mici ($P < 0{,}05$ atm). În paralel s-a folosit o procedură bazată pe rezolvarea ecuațiilor $F(\rho_r) = 0$ și $P_r'(\rho_r) = 0$ conform algoritmului din [5]. Metoda prezintă o bună convergență în toate situațiile, inclusiv la presiuni mici. Expresiile funcțiilor sînt:

$$P_r'(\rho_r) = \frac{1}{\rho_r^2}\left[\frac{T_r}{Z_c(1/\rho_r - B')^2} - \frac{2A'(1/\rho_r - D')}{T_r^m[(1/\rho_r - D')^2 + C']^2}\right] \quad (15)$$

$$F(\rho_r) = P_r - \frac{T_r}{Z_c(1/\rho_r - B')} + \frac{A'}{T_r^m[(1/\rho_r - D')^2 + C']} \quad (16)$$

cu ρ_r — densitatea redusă ($= 1/V_r$) și constantele A', B', C', D' date de ecuațiile:

$$A' = A/Z_c^2\ ;\ B' = 1 - B/Z_c\ ;\ C' = C/Z_c^2\ ;\ D' = 1 - D/Z_c \quad (17)$$

În tabelul 1 se prezintă rezultatele calculului de echilibru lichid-vapori pentru argon. La fiecare temperatură sînt date trei seturi de rezultate. Primul set corespunde calculului cu valorile $\alpha_c = 5{,}7422$ și $m = 0{,}1$. Valoarea α_c s-a calculat din ecuația (10) din nota I, iar m a fost astfel estimat pentru a reda comportarea PVT a Ar (a se vedea tabelele 1,2 din nota I). Al doilea set s-a obținut pe baza valorilor $\alpha_c = 5{,}9125$ și $m = 0{,}15$ estimate dintr-o pereche de date presiune-densitatea lichidului la $T_f = 87{,}3$ K.

Tabelul 2

ERORI ÎN CALCULUL ECHILIBRULUI DE FAZE PENTRU Ar.

Parametrii α_c , m		$\bar{\varepsilon}_{PS}$	ε_{PS}^{max}	$\bar{\varepsilon}_{\rho L}$	$\varepsilon_{\rho L}^{max}$	$\bar{\varepsilon}_{\rho V}^{**}$	$\varepsilon_{\rho V}^{max}$
5,7422	0,1	8,65	22,3 (83,81)*	2,20	3,89 (83,81)	6,64	14,8 (90)
5,9125	0,15	1,11	2,55 (110)	2,09	3,81 (130)	2,54	7,03 (150)
5,825	0,1625	1,27	3,38 (83,81)	2,88	5,54 (120)	1,90	7,12 (150)

* În paranteză se dă temperatura la care s-a obținut eroarea maximă.
** Erori calculate numai pentru temperaturile $T \geqslant 90$ K.

Tabelul 3

ECHILIBRUL LICHID – VAPORI PENTRU CO_2. VALORI $\alpha_c = 7{,}15$, $m = 0{,}3$. $Z_c = 0{,}2745$.
DATE EXPERIMENTALE [16]

T, K	P^{ex}, bar	P^c, bar	ρ_L^{ex}	ρ_L^c	ρ_V^{ex}	ρ_V^c
			mol/dm³		mol/dm³	
220*	5,996	6,042	26,499	25,503	0,364	0,363
230	8,935	8,871	25,655	25,011	0,531	0,528
240	12,830	12,610	24,754	24,431	0,758	0,750
250	17,856	17,441	23,781	23,737	1,062	1,050
260	24,194	23,573	22,710	22,889	1,465	1,459
270	32,034	31,249	21,504	21,820	2,008	2,027
280	41,595	40,763	20,091	20,415	2,717	2,849
290	53,152	52,474	18,301	18,422	3,902	4,144
300	67,095	66,852	15,458	14,999	6,098	6,701
304,19	73,815	73,815	10,634		10,634	

* Temperatura la care s-a efectuat estimarea parametrilor α_c și m.

Al treilea set s-a obținut printr-un calcul de optimizare a parametrilor, $\alpha_c^{opt} = 5{,}825$, $m^{opt} = 0{,}1625$. Optimizarea s-a efectuat printr-o procedură de estimare neliniară a parametrilor [12] minimizînd funcția-criteriu:

$$S^{PV}(\alpha_c, m) = \sum_{i=1}^{N_{ex}} \left[\left(\frac{P_i^{(ex)} - P_i}{\sigma_{P_i}} \right)^2 + \left(\frac{\rho_l^{L(ex)} - \rho_i^L}{\sigma_{\rho_{L_i}}} \right)^2 \right] \quad (18)$$

unde indicele *ex* corespunde valorilor experimentale, iar N_{ex} este numărul de seturi de date experimentale. Abaterile standard τ_i, au fost estimate ca fiind: $\sigma_{P_i} = 0{,}01\ P_i^{ex}$, $\sigma_{\rho_{L_i}} = 0{,}05\ \rho_{L_i}^{ex}$. Folosind șase puncte experimentale corespunzătoare temperaturilor de 90, 100, 110, 120, 130 și 140 K, valoarea funcției care aproximează optimul este $S_{opt}^{PV} = 10{,}5988$, cu o varianță $\sigma^2 = S_{opt}^{PV} / (N_{ex} - 2) = 2{,}65$.

V i d a l [13] utilizează criteriile de testare a ecuației de stare:

$$\varepsilon_{PS} = \frac{P^S - P_{ex}^S}{P_{ex}^S} 100;\ \varepsilon_{VLS} = \frac{V^{LS-} - V_{ex}^{LS}}{V_{ex}^{LS}} 100;$$

$$\varepsilon_V = \frac{V - V_{ex}}{V_{ex}} 100 \quad (19)$$

referitoare la eroarea în presiunea de vapori (saturație), la eroarea în volumul lichidului saturat (de echilibru) și, respectiv la, eroarea în volumul (densitatea) fluidului comprimat. În nota I din această serie s-a utilizat în locul criteriului ε_V, un criteriu mai sever, $\varepsilon_P = 100\ (P - P_{ex})/P_{ex}$. În legătură cu datele din tabelul 1 s-a utilizat criteriul ε_{PS} pentru presiunea de vapori, dar pentru faza lichidă eroarea în densitate, $\varepsilon_{\rho L} = 100\ (\rho^L - \rho_{ex}^L)/\rho_{ex}^L$. În plus, V i d a l [13] consideră aplicarea criteriilor de testare (19) pe domenii de presiune (tabelul 4 în [13]). De menționat că studiul [13] s-a efectuat pentru hidrocarburi saturate, olefine (pînă la C_6) și aromatice (C_6—C_8).

În tabelul 2 se prezintă valorile medii și maxime (cu specificarea temperaturii) ale erorilor ε_{PS}, $\varepsilon_{\rho L}$ și $\varepsilon_{\rho V}$.

Se remarcă faptul că rezultatele obținute prin folosirea parametrilor α_c și m, determinați ca satisfăcători pentru redarea comportării PVT, nu sînt în concordanță mulțumitoare cu datele experimentale, în special în ceea ce privește presiunea de vapori. Rezultatele obținute prin folosirea pentru ajustarea parametrilor α_c și m a unei perechi de date presiune-densitatea lichidului la T_f, sînt practic la fel de bune cu cele ce se obțin prin optimizarea parametrilor (numai cu date la $T \geqslant 90$ K).

Avîndu-se în vedere cele menționate, în aplicarea ecuației de stare (1) la echilibrul lichid-vapori se pot alege două direcții:

— estimarea parametrilor α_c și m pe baza unei singure perechi de date presiune de vapori-densitatea lichidului saturat la o anumită temperatură. Această temperatură poate fi temperatura normală de fierbere

pentru care densitatea lichidului este cunoscută la multe substanţe [11];

— optimizarea parametrilor α_c şi m pe baza unui set complet de date presiune de vapori-densitatea lichidului saturat, folosind de exemplu funcţia (18).

S-a studiat o serie de sisteme incluzînd substanţe cu caracteristici variate (nepolare, polare, prezentînd asociaţii etc.). Desigur, optimizarea parametrilor pe baza unui set complet de date conduce la rezultate mai bune, dar necesită un timp de calcul mai mare. Valoarea α_c nu se modifică decît cu $\pm$ 5—20% faţă de cea dată de ecuaţia (10) din nota I. Valoarea parametrului m se află între 0,1 şi 0,5 pentru substanţele studiate.

În tabelele 3—5 se prezintă rezultatele calculelor de echilibru pentru CO_2, CH_4 şi, respectiv, H_2O. În aceste cazuri, valorile parametrilor α_c şi m s-au obţinut folosind o pereche de date presiune-densitatea lichidului. Se poate considera că există o bună concordanţă între valorile calculate şi cele experimentale.

Echilibre lichid — vapori în amestecuri binare

Ecuaţia de stare (1) poate fi folosită pentru calcule de echilibre de faze în sisteme binare pe baza introducerii regulilor de „amestecare" ale constantelor a, b, c, d în ecuaţia (1), readusă la forma normală:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V-d)^2 + c} \tag{20}$$

În această lucrare se prezintă unele rezultate obţinute, folosind reguli pătratice pentru a, c şi liniare pentru b, d [ecuaţiile (22) în nota I]:

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \\ b &= \sum_i X_i b_i \\ c &= \sum_i \sum_j X_i X_j c_{ij} \\ d &= \sum_i X_i d_i \end{aligned} \tag{21}$$

Tabelul 4

ECHILIBRUL LICHID – VAPORI PENTRU CH_4. VALORI $\alpha_c = 5{,}95$, $m = 0{,}17$. $Z_c = 0{,}288$.
DATE EXPERIMENTALE [15]

T, K	p^{ex}, atm	p^c, atm	ρ_L^{ex} mol/dm³	ρ_L^c	ρ_V^{ex} mol/dm³	ρ_V^c
90,66[t]	0,115	0,117	28,33	27,63	0,0157	0,0159
95	0,196	0,199	27,77	27,43	0,0253	0,0258
100	0,340	0,343	27,34	27,19	0,0421	0,0425
105	0,558	0,560	26,90	26,93	0,0663	0,0666
110	0,870	0,871	26,45	26,66	0,0997	0,0997
111,66[f]	1	1,002	26,31	26,56	—	0,113
120	1,898	1,875	25,51	26,03	0,2037	0.202
130	3,62	3,57	24,54	25,30	0,3732	0,369
140	6,32	6,22	23,50	24,42	0,636	0,626
150	10,27	10,07	22,37	23,35	1,0218	1,014
160	15,71	15,45	21,05	21,99	1,598	1,598
170	23,01	22,69	19,45	20,18	2,397	2,507
180	32,45	32,22	17,36	17,54	3,896	4,074
190,6	45,2	45,2	10,10		10,10	

t — punct triplu; f — punct normal de fierbere — utilizat pentru estimarea parametrilor α_c şi m.

Tabelul 5

ECHILIBRUL LICHID–VAPORI PENTRU H_2O. VALORI $\alpha_c = 8{,}15$, $m = 0{,}35$. $Z_c = 0{,}229$.
DATE EXPERIMENTALE [15].

t, °C	p^{ex}, atm	p^c, atm	ρ_L^{ex}	ρ_L^c	ρ_V^{ex}	ρ_V^c
			mol/dm³		mol/dm³	
0,01	0,006032	0,005399	55,497	55,958	0,000269	$2{,}404.10^{-4}$
10	0,01211	0,011145	55,491	55,802	0,0005216	$4{,}789.10^{-4}$
20	0,023061	0,021699	55,408	55,640	0,0009598	$9{,}007.10^{-4}$
40	0,072782	0,0706	55,072	55,185	0,0028396	$2{,}747.10^{-3}$
60	0,19657	0,19416	54,576	54,873	0,0072273	$7{,}1068.10^{-3}$
80	0,46737	0,46543	53,943	54,470	0,0162764	0,016112
100	1	0,99773	53,194	54,003	0,0331635	0,032833
150	4,6972	4,6404	50,896	52,562	0,1413877	0,13792
200	15,347	14,914	47,996	50,578	0,4365973	0,41772
250	39,254	37,722	44,365	47,678	1,1096309	1,0542
300	84,789	81,599	39,541	42,976	2,567305	2,4905
350	163,20	160,14	31,888	33,441	6,294754	6,6005
374,2	217,6		17,857			

unde X_i sînt fracțiile molare, iar:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$
$$c_{ij} = \pm (|c_i| \cdot |c_j|)^{1/2} \quad (22)$$

cu semnul (+) pentru c_i, $c_j > 0$ și semnul (—) dacă una din constante sau ambele sînt negative. Constantele componenților puri sînt:

$$a = \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{T_r^m P_c} A' ; \quad b = \frac{Z_c RT_c}{P_c} B'$$
$$c = \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{P_c^2} C' ; \quad d = \frac{Z_c RT_c}{P_c} D' \quad (23)$$

unde indicele c se referă la mărimile critice, iar A', B', C', D' sînt date de ecuațiile (17). Parametrul k_{ij} în ecuația (22) este un parametru de interacțiune empiric, specific binarului $i—j$ și este considerat în primă aproximație independent de compoziție, densitate și temperatură. Pentru $i = j$, $k_{ij} = 0$. Pentru regulile de amestecare (21) expresiile coeficientului de fugacitate [ecuațiile (25—28) din nota I] se aplică introducînd derivatele:

$$n \frac{\partial a}{\partial n_i} = 2 \left(\sum_j X_j a_{ij} - a \right)$$
$$n \frac{\partial b}{\partial n_i} = b_i - b$$
$$n \frac{\partial c}{\partial n_i} = 2 \left(\sum_j X_j c_{ij} - c \right) \quad (24)$$
$$n \frac{\partial d}{\partial n_i} = d_i - d$$

Pentru calculele de echilibru lichid-vapori în sisteme binare și multicomponente se cunosc o serie de proceduri [5]. În această lucrare s-a utilizat o metodă de calcul bazată pe „formularea Y" a problemei echilibrului de faze, obținută printr-o transformare de dualitate din programarea geometrică [14]. Pentru sisteme binare, programul geometric [14] are gradul de dificultate egal cu zero și calculul echilibrului de faze se reduce la rezolvarea sistemului de ecuații liniare:

$$\frac{1}{\varphi_1^L P} z_1 + \frac{1}{\varphi_2^L P} z_2 = 1$$
$$\frac{1}{\varphi_1^V P} z_1 + \frac{1}{\varphi_2^V P} z_2 = 1 \quad (25)$$

unde z_i sînt variabilele primale avînd în acest caz sensul fizic de fugacități (de fapt la echilibru $z_i = f_i$). Compozițiile fazelor rezultă din relațiile:

$$X_i^L = \frac{z_i}{\varphi_i^L P} \text{ și } X_i^V = \frac{z_i}{\varphi_i^V P}, \; i = 1, 2 \quad (26)$$

Coeficienții de fugacitate φ_i sînt funcții (aplicații) $(T, P, X_1) \to \varphi(T, P, X_1)$ pentru sisteme binare. Pe baza ecuațiilor (25) s-au efectuat calcule de echilibre izoterme „flash", calcule de puncte de fierbere (bubble-point) și calcule de puncte de condensare (dew-point).

Pentru calcule de echilibre izoterme „flash" algoritmul bazat pe ecuațiile (25) este:

a. Fiind date temperatura și presiunea (T, P), se aleg aproximări inițiale $X_{i,0}^L$ și $X_{i,0}^V$, $i = 1,2$.

b. Se calculează valorile coeficienților de fugacitate $\varphi_i^L(T, P, X_1^L)$ și $\varphi_i^V(T, P, X_i^V)$, $i = 1,2$ cu ecuațiile din nota I (25—28), volumul molar V fiind obținut prin rezolvarea ecuației cubice de stare (20).

c. Se rezolvă sistemul liniar (25), obținîndu-se z_1, z_2.

d. Se calculează noi valori ale fracțiilor molare X_i^L, X_i^V, $i = 1,2$ cu ecuațiile (26).

e. Se repetă de la (*b*) pînă cînd diferența dintre fracțiile molare la două iterații consecutive este mai mică decît o eroare prestabilită, de exemplu $|\Delta X_i / X_i| < 10^{-3}$, pentru ambele faze L și V. Metoda de calcul a prezentat în toate cazurile studiate o convergență foarte bună, cu excepția domeniului apropiat de punctul critic al amestecului pentru care sistemul (25) devine rău condiționat. Pentru punctul critic:

$$\det \begin{vmatrix} (\varphi_1^L P)^{-1} & (\varphi_2^L P)^{-1} \\ (\varphi_1^V P)^{-1} & (\varphi_2^V P)^{-1} \end{vmatrix} = 0 \quad (27)$$

Pentru calcule de punct de fierbere (bubble-point), de exemplu presiune de fierbere la temperatură dată (bubble-P), se folosește, de asemenea, sistemul de ecuații (25). Pentru o aproximare a presiunii de fierbere la T și X_1^L date, se rezolvă o problemă izotermă „flash". Se obține o valoare a fracției molare X_1^L (calculat) care este diferită de cea impusă dacă P aproximat nu corespunde presiunii de fierbere. Se poate considera ecuația care trebuie satisfăcută la punctul de fierbere:

$$f(P) = X_1^L \text{ (calculat)} - X_1^L \text{ (dat)} = 0 \quad (28)$$

Această ecuație poate fi rezolvată printr-o metodă numerică, de exemplu metoda secantei [7, 5]:

$$P^{k+1} = P^k - f(P^k) \frac{P^k - P^{k-1}}{f(P^k) - f(P^{k-1})} \quad (29)$$

S-a folosit următorul algoritm:

a. Fiind date temperatura T și compoziția fazei lichide X_1^L, se aleg aproximări inițiale P_0 și $X_{1,0}^V$.

b. Se calculează valorile coeficienților de fugacitate $\varphi_i^L(T, P, X_1^L)$ și $\varphi_i^V(T, P, X_1^V)$, $i = 1,2$ cu ecuațiile din nota I (25—28), volumul molar fiind obținut prin rezolvarea ecuației cubice de stare (20).

c. Se rezolvă sistemul liniar (25), obținîndu-se z_1, z_2 și apoi fracțiile molare X_1^L (calculat) și X_1^V. Dacă este prima iterație, se modifică presiunea $P_1 = P_0 + \Delta P$ și se reia de la (*b*). Dacă nu se continuă cu (*d*).

d. Se obține o nouă valoare P^{k+1} cu metoda secantei, ecuațiile (28, 29).

e. Se repetă de la (*b*) pînă cînd diferența dintre presiunile la două iterații consecutive este mai mică decît o eroare prestabilită, de exemplu $|\Delta P/P| < 10^{-4}$.

Calculul temperaturii de fierbere (bubble-T) și, respectiv, al presiunii sau temperaturii de condensare (dew-P sau dew-T) se efectuează prin proceduri similare.

În figurile 1 şi 2 sînt prezentate diagramele de faze lichid-vapori pentru sistemele binare CO_2-propan şi, respectiv metan-propan. S-au folosit valori ale parametrilor α_c şi m conform fig. 1 şi 2. Este de remarcat că prin introducerea parametrului $k_{12} = 0{,}075$ pentru sistemul CO_2-propan se obţine o concordanţă bună între curbele calculate şi punctele experimentale, faţă de situaţia cînd calculele se efectuează cu $k_{12} = 0$. Pentru sistemul metan-propan la $t = -60°C$, metanul este un component supercritic. Şi în acest caz, folosind valoarea $k_{12} = 0{,}02$, se obţine o concordanţă bună cu datele experimentale, excepţie făcînd domeniul de presiuni din vecinătatea punctului critic al amestecului. Trebuie remarcat, însă, că datele experimentale mai recente folosite în figura 3 din lucrarea [5] arată o presiune critică mai joasă (aproximativ 65 bar), decît datele de care s-a dispus [17] (presiune critică 72,1 atm). Aceasta conduce la o concordanţă mai bună între calcule şi experiment şi în domeniul critic.

Valorile parametrului de interacţiune k_{12} au fost estimate în această lucrare prin încercări, astfel ca $P_{cal} \simeq P_{ex}$ pentru un punct experimental ales la o compoziţie a lichidului în jurul fracţiei molare de 0,5. Este, însă, mai potrivită determinarea valorii k_{12} printr-o procedură de estimare avînd la bază un criteriu statistic şi utilizînd toate datele experimentale disponibile. În literatură [5] s-a utilizat în acest sens principiul verosimilităţii maxime, conducînd la o valoare a parametrului k_{12} care minimizează funcţia obiectiv:

$$S = \sum_{i=1}^{Nex} \left[\left(\frac{P^c - P^{ex}}{\sigma_P} \right)_i^2 + \left(\frac{T^c - T^{ex}}{\sigma_T} \right)_i^2 + \left(\frac{X^c - X^{ex}}{\sigma_X} \right)_i^2 + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{Y^c - Y^{ex}}{\sigma_Y} \right)_i^2 \right] \qquad (30)$$

cu 2 restricţii determinate de condiţiile de echilibru.

Indicele ex se referă la datele experimentale (un set $P - T - X_1^L - X_1^V -$, cu $X \equiv X_1^L$ şi $Y \equiv X_1^V$), c — la estimaţiile pentru valorile reale corespunzînd fiecărui punct măsurat, iar σ — la deviaţiile (varianţele) în diferite mărimi (P, T, X, Y). Procedura necesită însă un program de calculator destul de complex.

Alte direcţii de aplicare a ecuaţiei de stare

În afara aplicaţiilor prezentate, ecuaţia de stare (1) poate fi utilizată şi în alte direcţii.

a. Calcule de echilibre lichid-vapori în sisteme multicomponente pot fi efectuate pe baza unor proceduri speciale. Se poate, de exemplu, utiliza ecuaţia de stare în calcule de puncte de fierbere (bubble-point) sau de condensare (dew-point), pe baza ecuaţiilor cunoscute [18]:

$$\sum_{i=1}^{c} K_i X_i = 1 \qquad (31)$$

şi:

$$\sum_{i=1}^{c} Y_i / K_i = 1 \qquad (32)$$

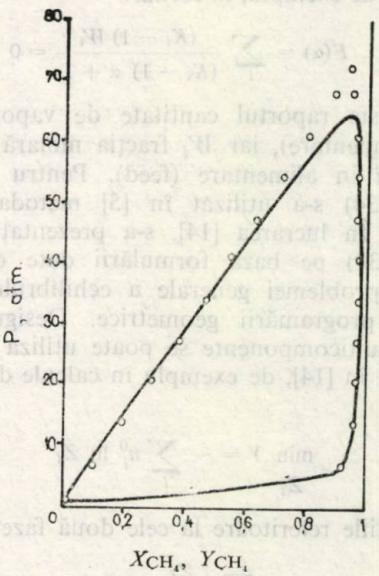


Fig. 1. Diagrama de faze pentru sistemul CH_4 — propan la $t = -60$ °C. o — date experimentale [17]; —— calculată cu ecuaţia de stare.
$m(CH_4) = 0{,}15$; $\alpha_c(CH_4) = 5{,}81$; $m(C_3H_8) = 0{,}25$; $\alpha_c(C_3H_8) = 6{,}556$.

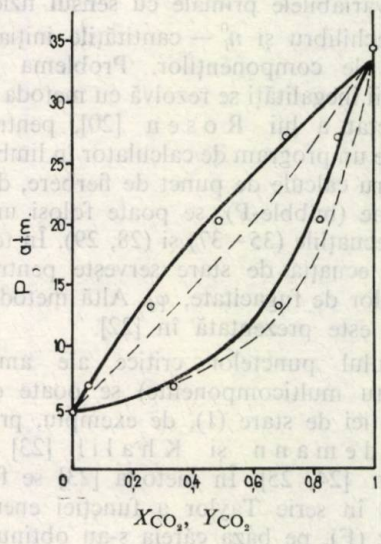


Fig. 2. Diagrama de faze pentru sistemul CO_2 — propan la $t = 0$°C. o — date experimentale [17]; — — —; —— calculate cu ecuaţia de stare.
$m(CO_2) = 0{,}3$; $\alpha(CO_2) = 7{,}15$; $m(C_3H_8) = 0{,}25$; $\alpha_c(C_3H_8) = 6{,}556$.

unde $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$ sînt „constantele" de echilibru care se calculează cu ecuaţiile (25—28) din nota I şi regulile de amestecare (21,22). Pentru presiuni ridicate, în [5] s-au prezentat algoritmi de calcul al temperaturii, respectiv presiunii, din ecuaţiile (31, 32) (după logaritmare) prin metoda secantei.

De asemenea, în [5,18] se discută metoda de calcul al echilibrelor izoterme „flash" pe baza criteriului Rachford-Rice [19]:

$$\sum_i Y_i - \sum_i X_i = 0 \qquad (33)$$

rearanjat, de exemplu, în forma:

$$F(\alpha) = \sum_i \frac{(K_i - 1)\, W_i}{(K_i - 1)\, \alpha + 1} = 0 \qquad (34)$$

unde α este raportul cantitate de vapori/cantitate totală (alimentare), iar W_i fracția molară a componentului i în alimentare (feed). Pentru rezolvarea ecuației (34) s-a utilizat în [5] metoda Newton-Raphson. În lucrarea [14], s-a prezentat obținerea ecuației (34) pe baza formulării date de autorul studiului problemei generale a echilibrului de faze pe baza programării geometrice. Desigur, pentru sisteme multicomponente se poate utiliza și metoda dezvoltată în [14], de exemplu în calcule de echilibru „flash":

$$\min_{Z_i} Y = -\sum_i n_i^0 \ln Z_i \qquad (35)$$

cu restricțiile referitoare la cele două faze:

$$\sum_i \frac{Z_i}{\varphi_i^V P} \leqslant 1 \qquad (36)$$

$$\sum_i \frac{Z_i}{\varphi_i^V P} \leqslant 1 \qquad (37)$$

cu Z_i — variabilele primale cu sensul fizic de fugacități la echilibru și n_i^0 — cantitățile inițiale (în alimentare) ale componenților. Problema de minim cu restricții inegalități se rezolvă cu metoda gradientului proiectat a lui Rosen [20], pentru care se dispune de un program de calculator în limbaj Fortran [21]. Pentru calcule de punct de fierbere, de exemplu de presiune (bubble-P), se poate folosi un algoritm bazat pe ecuațiile (35—37) și (28, 29). În toate aceste proceduri ecuația de stare servește pentru calculul coeficienților de fugacitate, φ_i. Altă metodă generală de calcul este prezentată în [22].

b. Calculul punctelor critice ale amestecurilor (binare sau multicomponente) se poate efectua pe baza ecuației de stare (1), de exemplu, prin metoda lui Heidemann și Khalil [23] sau Michelsen [24, 25]. În metoda [23] se folosește o dezvoltare în serie Taylor a funcției energie liberă Helmholtz (F), pe baza căreia s-au obținut criteriile de punct critic al unui amestec de compoziție $\overline{n}$, $\overline{n} = (n_1, n_2 \ldots n_N)^T$, exprimată prin vectorul numerelor de moli (T indicînd transpunerea vectorului). Aceste criterii sînt:

$$Q \cdot \overline{\Delta n} = 0; \quad \overline{\Delta n}^T \cdot \overline{\Delta n} = 1 \qquad (38)$$

și:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 F}{\partial n_i\, \partial n_j\, \partial n_k}\right)_{T,V} \Delta n_i\, \Delta n_j\, \Delta n_k = 0 \qquad (39)$$

unde variațiile numerelor de moli sînt reprezentate de vectorul:

$$\overline{\Delta n} = (\Delta n_1, \Delta n_2 \ldots \Delta n_N)^T \qquad (40)$$

iar Q este o matrice ale cărei elemente:

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_i\, \partial n_j}\right)_{T,V} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j}\right)_{T,V} \qquad (41)$$

Ecuația de stare servește la calculul derivatelor fugacităților f_i cu numerele de moli în expresiile (41) și (39).

Metoda de calcul și modificările ulterioare sînt discutate pe larg în lucrările [18, 22, 23].

c. Calculul solubilității gazelor se poate face direct pe baza ecuației de stare, prin procedurile descrise (unul sau mai mulți componenți fiind supercritici). Pentru amestecuri de fluide simple nepolare, predicțiile date de unele din ecuațiile de stare, cu reguli de amestecare de tip van der Waals, sînt satisfăcătoare în raport cu datele experimentale de solubilitate. Pentru sisteme cu componenți ale căror molecule diferă mult în formă și mărime sau sînt puternic polare, predicțiile ecuațiilor de stare în calcule sînt nesatisfăcătoare.

Recent, s-a propus o metodă de calcul al solubilității gazelor bazată pe relația dintre ecuația de stare și modele de coeficienți de activitate [26]. Astfel, se poate folosi ecuația Krichevski-Ilinskaya pentru solubilitatea gazelor:

$$\ln (f_2(T, P, X_2)/X_2) = \ln H_{2,1}\left(T, P_1^S\right) + \left(\bar{V}_2^{\infty}(T)/RT\right)\left(P - P_1^S\right) + \left(A_M(T)/RT\right)\left[(1 - X_2)^2 - 1\right] \qquad (42)$$

unde $H_{2,1}$ este constanta lui Henry la presiunea de saturație (vapori) a solventului P_1^S, V_2^{∞} — volumul parțial molar la diluție infinită, iar A_m — parametrul modelului de coeficient de activitate de tip Margules cu doi termeni (two-suffix).

Ecuația (42) poate fi considerată ca rezultînd dintr-o dezvoltare în serie a funcției $y = \ln (f_2/X_2)$

$$y(T, P, X_2) = y\left(T, P_1^S, X_2 = 0\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_{T,P_1^S}\left(P - P_1^S\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial X_2}\right)_{T,X_2=0} X_2 \qquad (43)$$

Identificînd ecuațiile (42, 43) rezultă:

$$y\left(T, P_1^S X_2 = 0\right) = \ln H_{2,1}\left(T, P_1^S\right)$$
$$(\partial y/\partial P)_{T,P_1} S = \bar{V}_2^{\infty}/RT \qquad (44)$$
$$(\partial y/\partial X_2)_{T,X_2=0} = -2A_M/RT$$

Pe baza unei ecuații de stare [de exemplu (1, 20)] se poate calcula coeficientul de fugacitate în fază lichidă $\varphi_2^L = f_2^L/X_2 P$. Din ecuațiile (44) rezultă:

$$\ln H_{2,1}\left(T, S_1^S\right) = \ln\left[P_1^S \varphi_2^L\left(T, V_1^S X_2 = 0\right)\right]$$
$$\bar{V}_2^{\infty} = \left[(\partial v/\partial n_2)_{T,P,n_1}\right]_{n_2=0} \qquad (45)$$
$$A_M = -\frac{RT}{2}\left[\frac{\partial}{\partial X_2}\left(\ln \varphi_2^L + \ln P\right)\right]_{T,X_2=0}$$

Prima din ecuațiile (45) este utilizată pentru calculul constantei a_{12} (v. ecuația 22), de fapt a parametrului k_{12} din ecuația de stare, pe baza unei valori experimentale a constantei lui Henry. Apoi se obțin din ecuațiile (45) celelalte mărimi, $\bar{V}_2^{\infty}$ și A_M. Detalii privind metodele de calcul și unele exemple sînt prezentate în lucrarea citată [26].

d. Calculul echilibrelor de faze în sisteme în care numărul de componenţi este foarte mare se poate face pe baza unor principii diferite. Astfel, compoziţia amestecului poate fi reprezentată printr-o funcţie continuă de distribuţie depinzînd de o variabilă convenabilă, ca, de exemplu, temperatura normală de fierbere sau masa molară. Pentru tratarea acestor sisteme a fost dezvoltată recent o teorie termodinamică denumită a sistemelor continue*, sau, pe scurt termodinamică continuă [27]. Această teorie a fost, extinsă de Cotterman, Bender şi Prausnitz [28] în direcţia utilizării unei ecuaţii de stare în calcule de echilibre de faze în sisteme continue. În statistica matematică, funcţia $F(M)$ depinzînd de variabila continuă distribuită M este denumită funcţie densitate de probabilitate, iar integrala din F, introdusă peste măsura dM, este denumită funcţia cumulativă de densitate. În lucrările de termodinamică continuă se adoptă şi denumirile „fizice" de funcţie de distribuţie şi, respectiv, funcţie cumulativă de distribuţie.

Un exemplu de funcţie simplă de distribuţie este:

$$F(M) = \frac{(M-\gamma)^{\alpha-1}}{\beta^{\alpha}\Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{M-\gamma}{\beta}\right) \qquad (46)$$

denumită distribuţia exponenţială. $\Gamma(\alpha)$ este funcţia gama, iar γ este un parametru care fixează originea. Media şi varianţa sînt:

$$\theta = \alpha\beta + \gamma; \quad \sigma^2 = \alpha\beta^2 \qquad (47)$$

Condiţia de normare este:

$$\int_{\gamma}^{\infty} F(M)\, dM = 1 \qquad (48)$$

În unele situaţii, o parte din componenţi pot fi trataţi discret faţă de partea „continuă" a amestecului. Aceste cazuri sînt denumite „semicontinue", componenţii discreţi fiind plasaţi în domeniu $0 - \gamma$ al variabilei distribuite M.

O ecuaţie de stare pentru un amestec „semicontinuu" este de forma:

$$P = P(T, v, n_1, n_2 \ldots n_D, n_c F(M)) \qquad (49)$$

unde $n_1 \ldots n_D$ sînt numerele de moli din componenţii discreţi, iar n_c este numărul de moli al părţii continue a amestecului. Dependenţa de compoziţie şi variabila distribuită M apare explicit în regulile de combinare a constantelor ecuaţiilor de stare. De exemplu:

$$b = \sum_{i=1}^{D} X_i b_i + X_c \int_M F(M)\, b(M)\, dM \qquad (50)$$

unde X_c este fracţia molară a părţii continue a amestecului.

În teoria sistemelor continue se obţin expresiile funcţionalelor de stare şi condiţiile de echilibru. Pentru echilibrul lichid-vapori rezultă expresiile uzuale:

$$X_i^L \varphi_i^L = X_i^V \varphi_i^V \qquad i = 1, 2 \ldots D \qquad (51)$$

pentru componenţii discreţi şi:

$$X_c^L F^L(M)\, \varphi^L(M) = X_c^V F^V(M)\, \varphi^V(M)$$

pentru partea continuă. Pe baza acestor relaţii şi a expresiilor pentru coeficienţii de fugacitate se pot efectua calcule de echilibre similare celor prezentate pentru sisteme discrete binare şi multicomponente. Detalii privind algoritmii de calcul şi o serie de exemple sînt prezentate în lucrările [28].

În concluzie, s-au prezentat o serie de aplicaţii ale noii ecuaţii de stare în calcule de echilibre lichid-vapori la fluide pure şi amestecuri binare, precum şi unele direcţii de aplicare la sisteme multicomponente, puncte critice, solubilităţi de gaze şi sisteme continue.

Bibliografie

1. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 5, 1986, p. 303.
2. HIMPAN, J., Monatsh. Chem., 84, 1953, p. 787; 86, 1955, p. 289.
3. GEANĂ, D. şi colab., Bullet. Inst. Politehnic-Bucureşti, seria Chimie-Metalurgie, XLI, nr. 4, 1979, p. 67.
4. RIEDEL, L., Chem. Ing. Techn., 26, 1954, p. 83.
5. ANDERSON, T. F. şi PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19, 1980, p. 1.
6. ORTEGA, J. şi RHEINBOLDT, W., „Iterative solution of nonlinear equations in several variable", Academic Press, New York, 1970.
7. MĂRUŞTER, S., „Metode numerice în rezolvarea ecuaţiilor neliniare" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
8. GEANĂ, D. şi colab., Rev. Chimie (Bucureşti), 30, 1979, p. 244.
9. FROST, A. A. şi KALKWARF, D. R., J. Chem. Phys., 21, 1953, p. 264.
10. HARLACHER E. A. şi BRAUN W. G., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 9, 1970, p. 479.
11. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids", 3-d Edition, Mc Graw-Hill, New York, 1977.
12. BARD, Y., „Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York, 1974.
13. VIDAL, J., Fluid Phase Equilibria, 13, 1983, p. 15.
14. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., 26, 1981, p. 363; 29, 1984, p. 395.
15. ROWLINSON, J. S., Liquids and Liquid Mixtures, 2nd Edition, Butterworths, London, 1969.
16. DEITERS, U., Chem. Eng. Sci., 36, 1981, p. 1139.
17. KOGAN, V. B., FRIDMAN, Y. M. şi KAFAROV, V. V., „Ravnovecie mejdu jidkostiu i parom", Nauka, Moskva, 1966.
18. HEIDEMANN, R. A., „Computation of High Pressure Phase Equilibria", 3rd Intern. Conf. on Fluid Properties and Phase Equil. for Chemical Process Design, 1983.
19. RACHFORD, H. H. şi RICE, J. D., J. Pet. Technol., 4, Sect. 1, 1952, p. 19; Sect. 2, 1952, p. 2.
20. ROSEN, J. B., J. Sec. Ind. Appl. Math., 8, 1960, p. 181.
21. GEANĂ, D., lucrare nepublicată.
22. ASSELINEAU, L., BOGDANIC, G. şi VIDAL, J., Fluid Phase Equil., 3, 1979, p. 283.
23. HEIDEMANN, R. A. şi KHALIL, A. M., AIChE J., 25, 1980, p. 769.
24. MICHELSEN, M. L. şi HEIDEMANN, R. A., AIChE J., 27, 1981, p. 521.
25. MICHELSEN, M. L., Fluid Phase Equil., 16, 1984, p. 57.
26. BENDER, E., KLEIN, U., SCHMITT, W. P., şi PRAUSNITZ, J. M., Fluid Phase Equil., 15, 1984, p. 241.
27. KEHLEN, H., şi RÄTZSCH, M. T., Proc. 6th Int. Conf. Thermodyn., Merseburg, 1980.
28. COTTERMAN, R. L., BENDER, R. şi PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 1985, p. 194; 24, 1985, p. 434.
29. TRUESDELL, C., „Rational Thermodynamics", 2nd ed. Springer, New York, 1984.

Intrat în redacţie: 3.VII.1986

* Nu trebuie confundată această denumire cu teoriile termodinamice grupate sub titulatura „termodinamică raţională" [29], în care extinzîndu-se principiile mecanicii mediilor continue la termodinamică, mărimile fizice ca temperatură, densitate, energie, entropie, viteză, tensiune etc., sînt tratate ca funcţii continue de punct (cîmpuri).

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie și de formare a a unor nitrili α, β-nesaturați derivați de la benzilidentetrahidronaftil-acetonitril

C.Z.: 541.6:547.239.2

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor, se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili α,β-nesaturați, derivați de la benziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftil-acetonitril. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie a nitrililor studiați.

The heat of combustion and formation of some unsatured α, β-nitriles derived from benzyliden-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtylacetonitrile was determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence of the molecular structure on the combustion heat values of the studied nitriles is evident.

В целях установления взаимосвязи между структурой и реакционноспособностью нитрилов определяется теплота сгорания и образования некоторых α,β-ненасыщенных нитрилов, производных бензилиден-1,2,3,4-тетрагидронафтилацетонитрила. Констатируется, что молекулярная структура влияет на величину теплоты сгорания изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—4] s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide α, β — nesaturate și s-a constatat influența exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Într-o altă serie de note [5—10], s-a constatat influența exercitată de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor și amidelor α, β — nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la studiul următorilor nitrili: benziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *o*-nitrobenziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *m*-nitrobenziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *o*-clorbenziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *m*-clorbenziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *p*-clorbenziliden-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitril; *p*-dimetilaminobenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitril; *p*-metoxibenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitril și 3,4-dioximetilenbenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitril.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkampf CB—110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm) la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/°C, prin efectuarea combustiei acidului benzoic [11].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU^o a fost făcută prin utilizarea relației:

$$\Delta cU^o = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/°C;

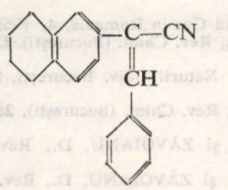
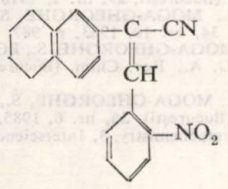
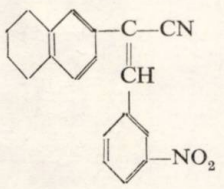
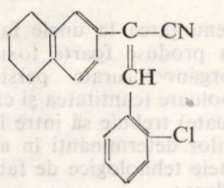
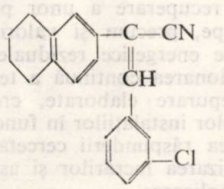
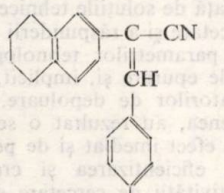
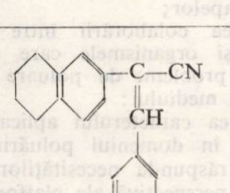
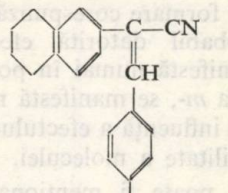
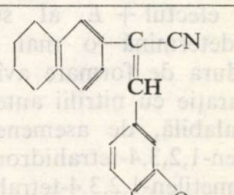
Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;

Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom — nichel, cal;

ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU și dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM-București, Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

Tabelul 1

Nitrilul	$-\Delta cH^0$, kcal·mol^{-1}	ΔfH^0, kcal·mol^{-1}
1	2	3
	2429,5	61,8
	2355,1	21,59
	2352,6	19,09
	2384,6	74,2
	2386,9	76,5
	2385,8	75,4
	2740,7	14,1
	2553,0	23,0
	2468,8	7,1

Căldura de combustie a substanţelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanţelor cu azot) [11].

Căldura de combustie la presiune constantă (ΔcH^o) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔcU^o), avînd în vedere variaţia stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacţie.

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie (ΔcH^o), potrivit legii lui Hess, folosind relaţia:

$$\Delta fH^o = -\Delta cH^o - a\,\Delta fH^o_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2}\,\Delta fH^o_{H_2O\,(l)} - \frac{x}{2}\,\Delta fH^o_{HX}$$

unde $\Delta fH^o_{CO_2}$, $\Delta fH^o_{H_2O\,(l)}$ şi ΔfH^o_{HX} sînt căldurile de formare cunoscute [11] ale dioxidului de carbon, ale apei şi ale acidului halogenat obţinut.

Căldurile de combustie şi de formare standard ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Discutarea rezultatelor

Din datele din tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa respectivă conţine legături puternice, deci are o stabilitate mare. Examinînd în general aceste date, se remarcă pentru *o*-nitrobenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitril că suprapunerea efectelor — *I* şi — *E* determină o diminuare a stabilităţii moleculei în comparaţie cu termenul care conţine substituentul nitro în poziţia meta, în care se manifestă numai efectul — *I*. În consecinţă, derivatul *o*-nitro- prezintă o căldură de formare mai mare decît cea a derivatului *m*-nitro. Se observă că, în cazul derivaţilor nitro, stabilitatea moleculară creşte în comparaţie cu nitrilul de referinţă (benziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul).

Pentru derivaţii care conţin clor în poziţiile orto şi para, se observă o căldură de formare mai mică în comparaţie cu căldura de formare corespunzătoare derivatului meta-clor, probabil datorită efectului electromer $+E$, care se manifestă numai în poziţiile *o*-şi *p*-, în timp ce, în poziţia *m*-, se manifestă numai efectul inductiv — I. Această influenţă a efectului $+E$ determină o mai mare stabilitate a moleculei.

O constatare interesantă poate fi menţionată în cazul *p*-dimetilaminobenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilului, unde efectul $+E$ al substituentului *p*-dimetilamino determină o mai mare stabilitate a moleculei, căldura de formare avînd o valoare mai mică în comparaţie cu nitrilii anteriori. Această constatare este valabilă, de asemenea, şi pentru *p*-metoxibenziliden-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul şi 3,4-dioximetilen-1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul, unde se manifestă efectele $+E$ ale substituenţilor $-OCH_3$ şi $CH_2\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$

În concluzie, stabilitatea moleculară este determinată de efectele electronice respingătoare de electroni ($+I$ şi $+E$) şi poate fi diminuată de efectele atrăgătoare de electroni ($-I$ şi $-E$).

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, nr. 2, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria St. Naturii Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D., şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 1, 1976, p. 4.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim. **22**, 1977, p. 1369.
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S., şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti, **29**, nr. 2, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 10, 1983, p. 987.
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V., şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 5, 1982, p. 432.
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O., şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 6, 1985, p. 220.
11. ROSSINI, F. D., Experimental Thermochemistry, **3**, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

Intrat în redacţie: 9.X.1985

cronică

Consfătuire privind protecţia mediului înconjurător

În zilele de 24 şi 25 iulie 1986, a avut loc la Bucureşti prima consfătuire privind protecţia mediului înconjurător „Sisteme moderne de epurare a apelor şi gazelor reziduale şi recuperarea produselor utile", organizată de Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale împreună cu Secţia chimie — Comisia pentru protecţia mediului înconjurător din cadrul C.N.I.T.

La deschiderea lucrărilor acestei manifestări ştiinţifice au fost prezenţi: chim. Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie, Matei Nicolau, secretar de stat al Consiliului Naţional de Protecţia Mediului, Speranţa Ianculescu, director la Consiliul Naţional al Apelor, reprezentanţi ai direcţiei tehnice a Ministerului Industriei Chimice şi ai Ministerului Industriei Petrochimice, directori ai unor institute de cercetări, cadre didactice din învăţămîntul superior, specialişti din institute de cercetări şi întreprinderi din ţară.

La consfătuire au participat cu lucrări cercetători şi proiectanţi din institute de cercetare şi proiectare care se ocupă cu tratarea şi epurarea apelor, purificarea gazelor şi realizarea instalaţiilor necesare, precum şi specialişti de la staţiile de epurare de pe platformele industriei chimice şi petrochimice, precum şi de la oficiile judeţene de gospodărirea apelor.

Tematica lucrărilor a avut un caracter pronunţat aplicativ, cuprinzînd tehnici, procedee, utilaje sau instalaţii destinate epurării apelor reziduale rezultate din diverse fabricaţii, recuperării unor produse utile, purificării gazelor, perfecţionării unor tehnologii de epurare, a parametrilor de funcţionare a unor staţii de epurare biologică, creşterii performanţelor unor utilaje de aerare, tratării apelor de suprafaţă în scopuri industriale, controlului analitic al proceselor de epurare şi tratare.

De asemenea, într-un număr însemnat de lucrări s-au dezvoltat probleme de cercetare fundamentală privind aplicabilitatea unor coagulanţi anorganici obţinuţi prin valorificarea unor produse reziduale, comparativ cu coagulanţii clasici, precum şi a unor polielectroliţi polimerici pentru epurarea şi tratarea apelor şi prelucrarea nămolurilor, utilizarea unor adsorbanţi indigeni, tufuri vulcanici sau produse polimerice sintetice, pentru reţinerea unor substanţe organice din apă, ingineria procesului de fermentare anaerobă cu producţie de biometan, toxicitatea unor impurificatori etc.

Multe dintre lucrări au studiat gradul de încărcare a apelor evacuate din fabricaţiile de medicamente, produse de sinteză fină, catalizatori, pesticide etc., în corelaţie cu toxicitatea unor produse şi cu problemele pe care le ridică asupra poluării mediului în general.

Din analiza concluziilor trase pe marginea discuţiilor purtate la simpozion au rezultat cîteva aspecte privind strategia cercetării în domeniul epurării şi tratării apelor, şi anume:

— intervenţia în sensul corectării unor faze ale tehnologiilor de fabricaţie puternic poluante; ca urmare a unei strînse colaborări între cercetătorul tehnolog de produs şi cercetătorul din domeniul epurării apelor se impune, dacă este necesar, înlocuirea unor faze tehnologice, modernizarea tehnologiilor, sau chiar renunţarea la unele fabricaţii poluante cu produse foarte toxice (ex. pesticide organoclorurate persistente). Gradul de poluare (cantitatea şi calitatea apelor evacuate) trebuie să intre în categoria factorilor determinanţi în alegerea între variantele tehnologice de fabricaţie a unor produse;

— creşterea gradului de regenerare a apei şi de recuperare a unor produse utile din ape, precum şi valorificarea unor resurse energetice reziduale;

— perfecţionarea continuă a tehnologiilor de epurare elaborate, creşterea performanţelor instalaţiilor în funcţiune;

— creşterea răspunderii cercetătorilor pentru finalizarea lucrărilor şi asistenţă tehnică la aplicare;

— sporirea receptivităţii platformelor industriale faţă de soluţiile tehnice rezultate din cercetare şi a răspunderii pentru respectarea parametrilor tehnologici în instalaţiile de epurare şi, implicit, realizarea indicatorilor de depoluare.

De asemenea, au rezultat o serie de concluzii cu efect imediat şi de perspectivă pentru eficientizarea şi creşterea nivelului activităţii de cercetare şi proiectare în domeniul epurării tratării şi purificării apelor;

— creşterea colaborării între toate institutele şi organismele care au în preocupare probleme de poluare şi de depoluare a mediului:

— adîncirea caracterului aplicativ al cercetărilor în domeniul poluării care trebuie să răspundă necesităţilor imediate şi de perspectivă ale platformelor industriale, paralel cu aprofundarea aspectelor teoretice implicate de soluţiile tehnice adoptate.

C. CRAIU

SIMION MATEI
GHEORGHE BORA
MIRCEA BOGDAN

Structura unor derivaţi 2-stirilbenzimidazolici

C.Z.: 541.6:547.785.5

Se prezintă stabilirea configuraţiilor unor derivaţi 2-stirilbenzimidazolici pe baza datelor spectrale în IR, UV şi H¹-RMN, comparativ cu cele existente în literatură referitoare la derivaţii stirenici şi 2-stirilpiridinici similari. Prin condensarea 2-metilbenzimidazolului, 2-benzimidazolilacetonitrilului şi a 1-metil-derivaţilor cu bezaldehidă, se obţin izomerii trans-*2-stirilbenzimidazolici. Prin condensarea 2-benzimidazolilacetatului de etil, se formează izomerul* cis, *iar a 1-metilesterului izomerul* trans. *Se discută conformerii probabili.*

The paper presents the determination of the configuration of some 2-styrilebenzymidazolic derivatives starting from the IR, UV, and H¹-RMN data, as compared to those in the technical literature which refers to the similar styrene and 2-styrilepiridine derivatives. By the condensation of 2-methylbenzy midazole, 2-benzymidalylacetonytrile and of the 1-methyl derivatives with benzaldehyde, the isomers of trans-2-styrilebenzymidazole are obtained. By the condensation of 2-ethylbenzymidazole acetate and of the 1-methylester the cis isomer and the trans isomer, respectively, are obtained.

Излагается определение конфигурации некоторых 2-стирилбензимидазольных производных на основе ИК, ФУ и Н'-ЯМР спектральных данных в сравнении с имеющимися в литературе данными по подобным же стирольным и 2-стирилпиридиновым производным. Путем конденсации 2-метилбензимидазола, 2-бензимидазолилацетонитрила и 1-метил производных с бензальдегидом получаются транс-2-стирилбензимидазольные изомеры. Путем конденсации 2-бензимидазолилацетата образуется изомер чис, а из 1-метилэфира изомер транс. Обсуждаются вероятные конформеры.

2-Stirilbenzimidazolul a fost obţinut prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu aldehidă cinamică [1], acid cinamic [2] ori cinamat de etil [3]. Sullivan [4] a sintetizat o serie de 2-stirilbenzimidazoli substituiţi în nucleul fenilic, printr-o condensare Perkin între 2-metilbenzimidazol şi benzaldehide. Nici unul din autori nu specifică diasteroizomerul format. Prin condensarea 2-metilazoheterociclilor cu benzaldehidă în anhidridă acetică se poate forma unul dintre izomerii geometrici, în funcţie de tipul heterociclului. După Williams şi colaboratorii [5—7] din 2-picolină se obţine izomerul *trans*, iar din chinaldină izomerul *cis*.

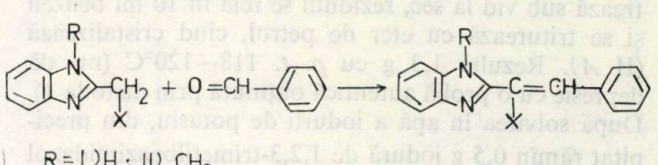
În această lucrare autorii îşi propun stabilirea configuraţiei 2-stirilbenzimidazolului obţinut prin condensare Perkin, a derivaţilor α-substituiţi cu grupe CN şi $COOC_2H_5$, rezultaţi prin condensarea Knoevenagel a 2-benzimidazolilacetonitrilului [8—10] şi 2-benzimidazolilacetatului de etil [11] cu benzaldehidă, precum şi a derivaţilor lor N-metilaţi. În toate cazurile s-a izolat un singur izomer, (schema 1).

Ing. SIMION MATEI şi chim. GHEORGHE BORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Dr. fiz. MIRCEA BOGDAN, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Punctele de topire sînt necorectate.

Spectrele în IR au fost înregistrate la un spectrofotometru UNICAM SP 200G, iar cele electronice la un spectrofotometru Zeiss VUS-1. Spectrele H¹-RMN au fost înregistrate la un spectrometru Bruker WP-60FT, la un cîmp de 14 KG (60 MZ), folosind ca standard intern tetrametilsilanul (TMS).



Schema 1

Trans(E)-2-stirilbenzimidazolul (I A)

Un amestec de 13 g (0,1 moli) 2-metilbenzimidazol, 14 g (0,14 moli) benzaldehidă, 10 g anhidridă acetică, 10 g acetat de potasiu şi cîteva cristale de iod

se refluxează 20 h. Masa de reacție răcită se toarnă pe gheață și se adaugă o soluție 10% de acid clorhidric cînd precipită clorhidratul de (I *A*) care se filtrează, se spală pe filtru cu apă și benzen (pentru a se îndepărta urmele de benzaldehidă). Rezultă 21 g (I *A*): HCl care se reiau în 100 ml dimetilformamidă și se neutralizează cu o soluție apoasă concentrată de amoniac. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din etanol. Rezultă 16 g (rand. 80%) cu *p. t.* 200—201°C (199—201°C [2], 201—202°C [1]); IR (KBr), cm^{-1}: 3 100—2 500 (NH, CH), 1 650 (C = C), 1 590, 1 525 (C = C/C = N), 960 (= C—H), 750, 700, 680 (C—H); H^1—RMN ($CDCl_3$—DMSO-d_6 50: 50v: v) p.p.m. 6,90—7,60 (*m* 9 H arom., 1H etilenic), 7,63 (*d* $1H_a$ etilenic) 9,98 lat (N—H); UV (MeOH) λ_{max} nm ($\varepsilon \times 10^{-3}$), 223 (16,0), 263 (11, 6), 322 [34,3] număr, 334 [36,40].

Trans-(E)-1-metil-2-stirilbenzimidazol (II A)

Metoda 1. La o soluție de 2,9 g (0,02 moli) 1,2-dimetilbenzimidazol și 2,2 g (0,02 moli) benzaldehidă în 20 ml dimetilsulfoxid se adaugă 6 ml soluție 50% de hidroxid de sodiu și amestecul se ține la 20—25°C 25 h, după care se toarnă în 200 ml apă și se extrage cu 2×50 ml benzen. Straturile benzenice reunite se spală cu apă și apoi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se distilă 70 ml benzen, iar la concentratul benzenic se adaugă 10 ml eter de petrol și la rece cristalizează (II *A*). Se filtrează. Rezultă 3,1 g (rand. 67,7%; *p. t.* 119—120°C (ligroină) $C_{16}H_{14}N_2$; C, H, N, % (calc.: 82,07; 6,02; 11,96; găsit: 81,92; 5,86; 11,90); IR (bromură de potasiu), cm^{-1}: 1 640 (C = C), 1 600, 1 500 (C = C/C = N), 960 (= C—H), 750, 700, 680 (C—H); H^1—RMN ($CDCl_3$), p.p.m.: 3,69 (S, 3H, N—CH_3), 6,93 (*d*, 1H, H_b etilenic $J_{a-b} = 15,5$ Hz), 7,00—7,75 (*m*, 9H arom.), 7,87 (*d*, 1H, H_a etilenic $J_{a-b} = 15,5$ Hz); UV (MeOH) λ_{max}, nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$): 212 (27,00), 265 (11,80), 336 (28,00).

Metoda 2. Se solvă 2,1 g (0,01 moli) (I *A*) în 20 ml etanol, se adaugă 0,6 g (0,011 moli) hidroxid de potasiu și sub agitare se picură 1,7 g (0,75 ml; 0,011 moli) iodură de metil, după care se refluxează 2 h. Se filtrează precipitatul format, iar filtratul se concentrează sub vid la sec, reziduul se reia în 10 ml benzen și se triturează cu eter de petrol, cînd cristalizează (II *A*). Rezultă 1,3 g cu *p. t.* 118—120°C (nu dă depresie cu o probă autentică obținută prin metoda 1). După solvirea în apă a iodurii de potasiu, din precipitat rămîn 0,5 g iodură de 1,2,3-trimetilbenzimidazol cu *p.t.* 254—256°C; ([38] 254°C) și nu dă depresie cu o probă autentică obținută prin metilarea 1,2-dimetilbenzimidazolului cu iodură de metil.

Trans-(E)-α-benziliden-2-benzimidazolilacetonitril (I B).

A fost sintetizat anterior [14]. IR (KBr), cm^{-1}: 3260 (HN), 2240 (CN), 1 625 (C = C), 1 595, 1 520 (C = C/C = N), 750, 735, 720, 680 (C—H); H^1—RMN ($CDCl_3$—DMSO-d_6 50: 50, v: v) p.p.m: circa 7,19 (*m* 2H arom.) 7,35—7,70 (*m* 5H arom.), 7,94 (*m* 2H arom.), 8,29 (S, 1H, H_a etilenic), 12,78 lat (NH); UV (MeOH) λ_{max} nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$); 280 (9,90), 346 (23,57).

Trans-(E)-α-benziliden-1-metil-2-benzimidazolilacetonitril (II B).

La o soluție de 5,13 g (0,03 moli) 1-metil-2-benzimidazolilacetonitril [39] în 50 ml etanol absolut se adaugă 0,5 ml piperidină și amestecul se refluxează 4 h, după care se lasă în repaus pînă a doua zi. Se distilă 30 ml etanol, iar concentratul se ține în frigider 24 h. Cristalele formate se filtrează și se spală pe filtru cu puțin etanol rece. Rezultă 5,1 g (rand. 65%) cu *p.t.* 143—144°C (etanol: apă); $C_{17}H_{13}N_3$; C, H, N% (calc.: 78,74; 5,21; 16,21; găsit: 78,49; 5,02; 16,18); IR (KBr), cm^{-1}: 2 225 (CN), 1 618 (C = C), 1 595, 1 500 (C = C/C = N), 750, 680 (C—H); H^1—RMN ($CDCl_3$), δp.p.m.: 4,00 (S, 3H, N—CH_3), 7,00—7,70 (*m*, 6H arom.) 7,75 (*m*, 1H arom.), 7,93 (*m*, 2H arom.), 8,11 (S, 1H, H_a etilenic); UV (MeOH) λ_{max}, nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$): 275 (12, 52), 331 (20,11).

Cis-(E)-α-benziliden-2-benzimidazolilacetatul de etil (I C).

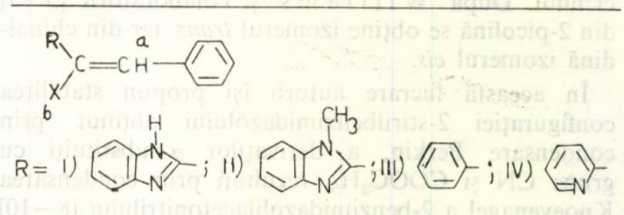
A fost obținut anterior [11]. IR (KBr), cm^{-1}: 1 705 (CO), 1 620 (C = C), 1 260 (C—O), 770, 700 (C—H); H^1—RMN (DMSO-d_6: CF_3COOD 50: 50, v: v) δ, p.p.m.: 1,29 (*t*, 3H, —CH_2—CH_3), 4,27 (*q*, 2H, —CH_2—CH_3), 7,00—7,7 (*m*, 9H arom.), 8,00 (*s*, 1H, H_a etilenic), 8,83 lat (*s*, 1H, NH); UV (MeOH) λ_{max} nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$): 212 (23,40) 274 (17,30).

Trans-(Z)-α-benziliden-1-metil-2-benzimidazolilacetatul de etil (IIC).

A fost sintetizat anterior [11]. IR (KBr), cm^{-1}: 1 720 (CO), 1 642 (C = C), 1 255 (C—O), 740, 695 (C—H); H^1—RMN ($CDCl_3$) δ, p.p.p.: 1,24 (*t*, 3H, —CH_2—CH_3), 3,94 (*s*, 3H, NCH_3), 4,26 (*q* 2H, —CH_2—CH_3), 6,80—7,40 (*m*, 7H arom.), 7,77 (*m*, 2H arom.), 8,15 (*s*, 1H, H_a etilenic); UV (MeOH) λ_{max}, nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$): 212 [23,20], 2,76 (20,60).

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii configurației derivaților 2-stirilbenzimidazolici (I, II), s-au studiat spectrele în IR, UV și RMN comparativ cu datele existente în literatură privind ambii diasteroizomeri ai derivaților stilbenici (III) și 2-stirilpiridinici (IV) similari



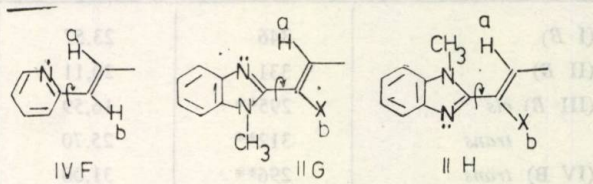
Schema 2

(schema 2). Atribuirea configurației s-a făcut referitor la poziția celor două cicluri față de dubla legătură etilenică.

2-Stirilbenzimidazoli (I A, II A)

2-Stirilbenzimidazolul (I *A*) s-a obţinut prin condensarea 2-metilbenzimidazolului cu benzaldehidă, adoptîndu-se metoda modificată de Starek şi Horak [12] pentru condensarea unor 2-metilazoli în anhidridă acetică. 1,2-Dimetilbenzimidazolul (dezactivat prin efectul inductiv al grupei CH_3 din poz. 1) nu s-a condensat în aceste condiţii, dar formarea derivatului (II *A*) a avut loc în cataliză bazică după metoda indicată de Dryanska şi Ivanov [13] pentru condensarea 2-metiloxazolului şi tiazolului. Acelaşi produs (II *A*) s-a obţinut şi prin N-metilarea lui (I *A*) cu iodură de metil. Spectrele în IR pentru ambii produşi prezintă benzi intense în jur de 960 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de deformare în afara planului pentru protonii etilenici aflaţi în *trans* [15a]. Spectrele electronice confirmă configuraţia *trans* prin valorile maximelor de absorbţie şi ale absorbtivităţilor lor molare, comparabile cu ale *trans*-stilbenului (III *A*) şi *trans*-2-stirilpiridinei (IV *A*) (tabelul 1). Prin introducerea nucleului benzimidazolului în locul nucleului fenil şi 2-piridil, se observă o deplasare batocromă cu circa 35 mm.

În spectrele H^1—RMN la compusul (I *A*) apar numai semnale pentru protonul H_a, cele pentru H_b fiind suprapuse peste cele ale protonilor aromatici. Protonul H_a apare la 7,63 p.p.m., dezecranat cu 0,53 p.p.m., faţă de *trans*-(III *A*). La derivatul N-metilat (II *A*), apar foarte clar semnalele atît pentru H_a, cît şi pentru H_b, sub formă de dublet (J_{a-b} = 15,5 Hz). Valoarea constantei de cuplaj este caracteristică poziţiei *trans* a protonilor etilenici [15b], confirmînd geometria acestor produşi. În tabelul 1 se observă că H_a apare dezecranat faţă de H_b cu 0,94 p.p.m., fenomen observat şi de Colleta şi colaboratorii [19] în cazul *trans*-2-stirilpiperidinei (IV *A*), unde apare cu 0,48 p.p.m. Autorii studiind deplasările chimice ale protonilor etilenici din *trans*-2,3,4-stirilpiperidine comparativ cu cei din *trans*-stilben (III *A*) au observat că numai în (IV *A*) H_a este puternic dezecranat. Deşi în deplasarea protonilor etilenici sînt implicaţi mai mulţi factori [18,19], autorii au arătat că această deplasare spre cîmpuri mai joase se datoreşte perechii de electroni neparticipanţi ai atomului de N- „piridinic", prin efecte de cîmp electrice şi magnetice. Această dezecranare sugerează, cel puţin calitativ, că molecula adoptă în soluţie o conformaţie preferată cu H_a în apropierea atomului de N(IV *F*; schema 3), cu rotaţia parţial împiedicată



Schema 3

a inelului piridinic. Salvatore şi Lumbroso [20] au confirmat, prin măsurători de dipolmoment, aceeaşi conformaţie, ca fiind cea mai favorabilă.

În cazul *trans*-2-stirilbenzimidazolilor (I *A*, II *A*), întrucît nucleul benzimidazolic conţine un atom de N „piridinic" (sp^2) şi unul „pirolic" (sp^3), pot apărea doi conformeri: *trans-cisoid* (*G*) şi *trans-trasoid* (*H*). Dacă pentru *trans*- (I *A*), datorită tautomerismului anular imidazolic [21, 22], după alţii mezohidric [23, 24], apare un echilibru conformer, pentru *trans*- (II *A*), prin introducerea grupei CH_3 la N „pirolic", molecula poate adopta preferenţial una dintre conformaţii. Dezecranarea protonului H_a faţă de H_b cu 0,94 p.p.m., respectiv faţă de H_a din (I *A*) cu 0,24 p.p.m., pledează pentru existenţa probabilă în soluţie a conformerului *cisoid* (II *G*), cu N „piridinic" în vecinătatea protonului H_a. Spectrul în UV (tabelul 1) sugerează această presupunere. La (II *A*) faţă de (I *A*) nu apare o deplasare hipsocromă a maximului de absorbţie, dar se observă un efect hipocrom ($\Delta\varepsilon = 8400$), caracteristic mai puţin efectelor sterice, decît celor conformaţionale [15c].

α-Cian-2-stirilbenzimidazoli (α-benziliden-2-benzimidazolil-acetonitrili) (I B, II B)

α -Cianderivatul (I *B*) a fost sintetizat anterior prin condensarea 2-benzimidazolilacetonitrilului cu benzaldehidă în acid acetic la reflux [14], cît şi în etanol în prezenţa piperidinei. Compusul (II *B*) s-a putut obţine numai în cataliză bazică. Şi la aceşti derivaţi spectrele electronice (tabelul 2) comparativ cu ale

Tabelul 1

SPECTRELE ELECTRONICE ŞI DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE PROTONILOR ETILENICI LA COMPUŞII (I)—(IV A).

Compus	UV (Metanol)			H^1-RMN ($CDCl_3$)			
	λ_{max}, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	literatură	H_a	H_b	J_{a-b}	literatură
(I *A*)	334	36,40	—	7,63*	—	—	—
(II *A*)	336	28,00	—	7,87	6,93	15,5	—
(III *A*) *cis*	285	10,00	[16]	6,55	6,55	—	[18]
trans	311	25,60	[16]	7,10	7,10	—	[18,19]
(IV *A*) *cis*	290	14,40	[5,17]	—	—	—	—
trans	309	28,80	[5,17]	7,62	7,14	15,9	[19]

* Solvent: $CDCl_3$:DMSO-d_6 (1:1).

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE ŞI DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE PROTONILOR ETILENICI LA COMPUŞII (I—IV B).

Compus	UV (Metanol)			H^1-RMN ($CDCl_3$)		
	λ_{max}, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	literatura	H_a	$\Delta\lambda_{B-A}$	literatură
(I *B*)	346	23,57	—	8,29*	0,66	—
(II *B*)	331	20,11	—	8,11	0,24	—
(III *B*) *cis*	295**	16,59	[25]	7,40	0,85	[28]
trans	312**	25,70	[25]	7,50	0,40	[28, 29]
(IV B) *trans*	296**	31,00	[26]	—	—	—

* Solvent: $CDCl_3$:DMSO-d_6 (1:1) ** Solvent: etanol

Tabelul 3

SPECTRE în IR, UV şi DEPLASĂRILE PROTONILOR ETILENICI (δ) LA COMPUŞII (I C), (II *C*), (III *D*), (III *E*)

Compus	IR (KBr)		UV (Metanol)			H^1-RMN ($CDCl_3$)	
	ν_{CO}	literatura	λ_{max}, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	literatura	H_a	literatură
(I *C*)	1 705	—	274	17,30	—	8,00*	—
(II *C*)	1 720	—	276	20,60	—	8,15	—
(III *D*) *cis*	1 707	[30]	—	—	—	7,85	[30]
trans	1 735	[30]	—	—	—	7,03	[30]
(III *E*) *cis*	1 676	[18]	282**	15,30	[27]	7,90	[18]
trans	1 712	[18]	288**	22,10	[27]	7,03	[18]

* Solvent: DMSO-d_6: CF_3COOD (1:1) ** Solvent: etanol

trans- (III *B*) şi (IV *B*) indică existenţa lor în configuraţie *trans*, configuraţie atribuită de autori anterior [14] pentru (I *B*), din aceleaşi considerente. Totuşi, trebuie remarcat faptul că (II B) prezintă faţă de (I *B*) o deplasare hipocromă a maximului de absorbţie cu 15 nm [fenomen care nu s-a observat la II *A* faţă de (I *A*). Această deplasare sugerează faptul că, prin introducerea grupei CN în poziţia α, suficient de mică ca să rămînă coplanară cu restul stirilic [29, 30], apar efecte sterice ducînd la o deviere a ciclului benzimidazolic de la coplanaritatea moleculei în (II *B*), faţă de (I *B*) considerată a fi plană. Folosind ecuaţia empirică a lui J a f f é [31] se găseşte unghiul de deviere de 22° la (II *B*), faţă de (I *B*).

Spectrele H^1—RMN indică dezecranări ale protonilor etilenici la (I *B*) şi (II *B*) prin introducerea grupei CN în poziţia α, la fel ca şi la *trans*- α-cianstilben (III *B*), faţă de derivaţii (I — III *A*) (tabelele 1 şi 2). La produsul (I *B*) dezecranarea este de 0,66 p.p.m., iar la (II *B*) de numai 0,24 p.p.m. Absorbţia la cîmpuri mai înalte a lui H_a în (II *B*) se presupune că se datoreşte atît efectelor sterice arătate, reducîndu-se conjugarea cu nucleul benzimidazolic, cît şi faptului că (II *B*) adoptă altă conformaţie decît (II *A*), fiind probabil într-un echilibru conformer. Efectul grupei CN se observă şi asupra protonilor N—H şi N—CH_3. Astfel, NH-ul apare la 12,78 p.p.m. în (I *B*), faţă de 9,98 în (I *A*), respectiv N—CH_3 la 4,00 p.p.m. în (II *B*), faţă de 3,69 p.p.m. în (II *A*), datorită atît efectelor de conjugare, cît şi anizotropice.

În concluzie, prin condensarea 2-benzimidazolilacetonitrililor cu benzaldehide, ca şi în cazul aril [32—34] şi 2-piridilacetonitrililor [19], se formează numai izomeri *trans*.

α-Carbetoxi-2-stirilbenzimidazol (α-benziliden-2-benzimidazolilacetaţii de etil) (I C, II C)

Aceşti derivaţi au fost sintetizaţi anterior [11] prin condensarea 2-benzimidazolilacetaţilor de etil cu benzaldehidă în prezenţa piperidinei.

Din tabelul 3 se observă că cei doi esteri (I *C*, II *C*) prezintă vibraţii de valenţă ν_{CO}, cît şi spectre electronice (absorbtivităţi molare) diferite, ceea ce sugerează existenţa lor în configuraţii diferite. La esterul (I *C*) banda ν_{CO} apare la 1 705 cm^{-1}, asemănător cu cea pentru esterul *cis*- (III *D*) (1 707 cm^{-1}). Valoarea mai scăzută a frecvenţei în izomeri *cis* se datoreşte conjugării grupei CO cu dubla legătură etilenică [15d], grupele COOR fiind coplanare cu restul 2-stirilic, iar nucleele geminale fiind răsucite de la planaritate pînă la perpendicularitate pe planul dublei legături [27, 35].

Atribuirea configuraţiei *cis* pentru (I *C*) este argumentată şi de valoarea absorbtivităţii molare, comparabilă cu cea a acidului *cis*- (III *E*), cît şi a semnalului H_a (8 00 p.p.m.) asemănător cu cele pentru esterul

cis- (III *D*) (7,85 p.p.m.) şi acidul *cis-* (III *E*) (7,90 p.p.m.) (tabelul 3). Acelaşi izomer geometric s-a obţinut şi prin condensarea 2-piridinilacetaţilor de etil [36] sau de metil [37] cu benzaldehidă în cataliză bazică.

Prin introducerea radicalului CH_3 în poziţia 1 a nucleului benzimidazolic, se formează celălalt izomer, *trans*. Astfel, frecvenţa grupei CO apare la 1 720 cm^{-1}, cu 15 cm^{-1} mai mare decît în (I *C*). De asemenea, deşi s-a introdus un substituent în poziţia 1 la (II *C*) faţă de (I *C*), se observă în spectrul în UV nu numai o slabă deplasare batocromă ($\Delta \lambda = 2$ nm), dar, mai ales, un efect hipercromic ($\Delta \varepsilon = 3\,300$). Valoarea absorbtivităţii molare la (II *C*) ($\varepsilon = 20\,600$) este comparabilă cu cea a acidului *trans-* (III E) ($\varepsilon = 22\,100$). La acest ester cu grupa carbetoxi răsucită în afara planului moleculei pînă la perpendicularitate [18, 27, 35], în spectrul de RMN, semnalul protonului H_a ar trebui să apară aproximativ la acelaşi cîmp cu cel din *trans*-2-stirilbenzimidazol (II *A*), ca şi în cazul esterului *trans-* (III *D*) şi al acidului *trans-* (III *E*), comparativ cu *trans*-stilbenul (III *A*) (tabelele 1 şi 3). Ori, în acest caz se observă o dezecranare a lui H_a cu 0,28 p.p.m., ceea ce face să se presupună că molecula adoptă o astfel de geometrie încît efectul de cîmp al N „piridinic" este mai puternic decît (II *A*). Probabil că şi esterul (II *C*) adoptă conformaţia *trans-cisoidă* (*G*). Protonii $N-CH_3$ apar la 3,49 p.p.m., ecranaţi faţă de cei din (II *A*) cu 0,2 p.p.m., efect datorat orientării lor în zona de ecranare a grupei carbetoxi.

Bibliografie

1. WEIDENHAGEN, R., Ber., **69**, 1936, p. 2 263.
2. GOVINDARKAI, T. R. şi VAGARAJARE, K., Indian J. Chem., **2**, 1964, p. 169.
3. SPARRATORE, F. şi SCHENONE, P., Ann. Chim. (Rome), **54**, nr. 6, 1964, p. 602.
4. SULLIVAN, W. R., J. Med. Chem., **13**, nr. 4, 1970, p. 785.
5. WILLIAMS, J. R., CARLSON, J. M., REYNOLDS, G. A., şi ADEL, R. E., J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 1 317.
6. WILLIAMS, J. L. R., CARLSON, J. M., REYNOLDS, G. A. şi ADEL, R. E., J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 387.
7. WILLIAMS, J. L. R., WEBSTER, S. K., şi VAN ALLAN, J. A., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4 893.
8. SAWLEWICZ, J., MILCZARSKA, B. şi MANOWSKA, W., Pol. J. Pharmacol. Pharm., **27**, 1975, p. 187.
9. MILCZARSKA, B. WRZEINOWSKA, K. şi JANOWLEC., M., Pol. J. Pharmacol. Pharm., **33**, 1981, p. 217.
10. HAMMAD, M. şi EMRAN, A., Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem., **23B**, nr. 31, 1977, p. 304; C.A. **87**, 1977, 23157s.
11. MATEI, S., RUSSU, J., COLŢEA, P. şi GRECU, R., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 6, 1982, p. 527.
12. STAVEK, J şi HORAK, M., Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **15**, 1950, p. 103.
13. DRYANSKA, V. şi IVANOV, C. H., Synthesis, nr. 1, 1976, p. 37.
14. MATEI, S., RUSSU, J. şi COLŢEA, P., Rev. Roumaine Chim., **26**, nr. 7, 1981, p. 985.
15. MAGER, S., „Analiză structurală organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979, a) p. 284, b) p. 68, c) p. 263, d) p. 291.
16. SUZUKI, H., Bull. Chem. Soc. Japan., **33**, 1960, p. 381.
17. FAVINI, G., Gazz. Chim. Ital., **93**, 1963, p. 635.
18. BUCZKOWSKI, Z. şi MACIASZEK, S., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., **10**, 1970, p. 577.
19. COLETTA, I. GAMBARO, A. şi PASMENI, L., Gazz. Chim. Ital., **103**, 1973, p. 265.
20. SALVATORE, S. şi LUMBROSO, A., Bull. Soc. Chim. France, nr. 5, 1973, p. 1 583.
21. ELGUERO, J., MARZIN, C., KATRITZKY, A. R. şi LINDA, P., „The Tautomerism of Heterocycles", Academic Press, New York, 1976, p. 266.
22. ELGUERO, J., J. Chem. Soc. Chem. Comm. nr. 3, 1981, p. 1 207.
23. KELLY, C. F. şi DAY, A. R., J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1945, p. 1074.
24. ZAITSU, K. şi OHKURA, Y., Chem. Pharm. Bull., **23**, nr. 5, 1975, p. 1 057.
25. CODINGTON, J. F. şi MOSSETING, E., J. Org. Chem., **17**, 1952, p. 1 034.
26. MICHALSKI, J. şi PIECHUCKI, C., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., **18**, nr. 6, 1970, p. 343.
27. KETCHAM, R. şi JAMBOTKAR, D., J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 1034.
28. RIO, G. şi MASURE, D., Bull. Soc. Chim. France, nr. 9, 1971, p. 3 232.
29. BLAKE, K. W. şi JAQUES, B., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II., 1973, p. 661.
30. DELEUX, J. P., REZOY, G. şi WEILER, J., Tetrahedron, **29**, 1973, p. 1 135.
31. JAFFÉ, H. H., Chem. Rev., **53**, 1953, p. 191.
32. BUI-HÖI, N. P. şi XURONG, N. D., Bull. Soc. Chim. France, **1957**, p. 651.
33. BUI-HÖI, N. P. şi SAVIT, D. J., J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 1 257.
34. BUI-HÖI, N. P., SAIUT, G. şi GOBERT, B., J. Chem. Soc. (C), 1969, p. 2 069.
35. MACARONE, E., MAMO, A., SCIOTTO, D. şi TONE, M., J. Chem. Soc. Perkin II, nr. 1, 1980, p. 161.
36. BRAGG, D. R. şi WIBBERLY, D. C., J. Chem. Sos. 1961, p. 5 074.
37. AL-TAI, F. A., SARKIS, G. Y. şi AL-NAJJAR, Bull. Coll. Sci., Univ. Baghdad, **10**, 1967, p. 8 192; C.A., **72**, 1970, 43377g.
38. FISCHER, A., Ber., **25**, 1892, p. 2 838.
39. FINOH, N., GEMENDU, G. W., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 3 104.

Intrat în redacţie: 7.X.1985

Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor — Comisia de Chimie Analitică, în colaborare cu Consiliul Judeţean al Sindicatelor Mureş, cu sprijinul Centralei Industriale de Îngrăşăminte Chimice, Tîrgu-Mureş, organizează la Tîrgu-Mureş,

în zilele de 14—15 mai 1987,

a VII-a Consfătuire:

„CHIMIA ANALITICĂ ŞI CONTROLUL DE CALITATE"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această consfătuire sînt rugaţi să transmită titlul şi un scurt rezumat al acestora, precum şi adresa exactă a autorilor, pînă la data de 1 aprilie 1987, tov. dr. ing. Paul Zugrăvescu, Ministerul Industriei Petrochimice, Splaiul Independenţei 202 A, Cod 70039 Bucureşti, Sector 6. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice se vor comunica pînă la data de 1 mai 1987.

ION SANDU
NICOLAE CALU
DECEBAL CIURCHEA
IOAN BERDAN
MIHAI CALU
ION FURTUNĂ

Sisteme disperse grafit coloidal—apă

I. Caracterizarea componenților

C.Z.: 541.123.2

Sînt prezentate unele proprietăți chimice și fizico-structurale ale componentelor de bază, utilizate în obținerea unor sisteme disperse stabile, de tip grafit coloidal—apă, cum ar fi: patru tipuri de negru de fum (A — acetilenic, SCF — superconductiv de furnal, ISAF — intermediar superabraziv de furnal și SRF — semirigid de furnal), sistemul tampon $NH_4OH—NH_4A$ ($A = Cl^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ sau NO_2^-) și un agent de dispersare—stabilizare pentru sistemele micro-eterogene (anionul dinaftil—metandisulfonic). Lucrarea face parte dintr-o serie de studii privind obținerea de noi sisteme de tip grafit coloidal-apă, utilizate la realizarea unor pelicule subțiri cu proprietăți conductoare electronic, lubrifiante, absorbante sau / și de protecție.

This paper presents some chemical and physical properties of the basic components, used for the obtaining of some stable basic systems of the water-colloidal graphite type, as for instance: four types of carbon black (A — acetylenic, SCF — furnace superconductive, ISAF — furnace superabradive intermediary and SFR — furnace semirigid), the $NH_4OH—NH_4A$ ($A=Cl^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ or NO_2^-) blotting system for the microheterogeneous systems (the binaphtalene-methane disulphonic anion). The present paper belongs to a series of studies regarding the obtaining of new systems of the colloidal graphite-water type, used to the manufacturing of thin films with good conducting, lubricant, absorbing and / or protecting properties.

В работе представлены некоторые химические и физико-структурные свойства основных компонентов, использующихся при получении стабильных дисперсий типа коллоидный графит — вода, например: четыре типа сажи (А — ацетиленовая, SCF — сверхпроводящая, печная, ISAF — сверхабразивная промежуточная, печная и SRF — печная, полужесткая), буферная система $NH_4OH—NH_4A$ ($A=Cl^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, или NO_2^-) и агент дисперсии-стабилизации для микрогетерогенных систем (анион динафтил-метандисульфоновый). Статья принадлежит ряду работ по получению новых систем типа коллоидный графит — вода, применяемых для получения тонких пленок с электронно-проводящими, смазочными, абсорбционными или/и защитными свойствами.

La obținerea sistemelor disperse de tip grafit coloidal—apă se utilizează ca materii prime grafitul, care, în prealabil, este trecut sub formă coloidală, sau unele varietăți de negru de fum cu conținut ridicat în carbon ($\geqslant 97\%$).

În prima variantă, grafitul de înaltă puritate este trecut sub formă coloidală prin metode mecanice de măcinare și sortare sau prin metode fizico-chimice de divizare (procese redox și / sau acido-bazice, combinate cu tratamente termice), operație după care au loc dispersarea și stabilizarea dispersiei sub acțiunea factorilor electrostatici și / sau sterici [1—5].

În varianta a doua, sînt utilizate anumite varietăți de negru de fum cu particule cu diametrul sub 0,1 μ, care se grafitizează prin tratamente termice gradate de pînă la 3 273 K, în atmosferă inertă, sau se semigrafitizează „in situ", la un *p*H cuprins între 9 și 11, cu agenți de degresare, dispersare și stabilizare în sistem apos sau aprotic (solvenți organici, uleiuri sicative sau lubrifiante, lacuri, polimeri, rășini epoxidice etc.) [1, 6—9]. Conform procedeelor aplicate prin această variantă, operația de divizare a grafitului pînă la nivel coloidal devine inutilă.

Din cele prezentate rezultă că la prepararea sistemelor disperse stabile grafitul coloidal—apă, întrucît negrul de fum formează dispersii liofobe, pentru realizarea unui grad de dispersare și stabilizare la nivel coloidal, sînt necesari agenți de dispersare—

Dr. chim. ION SANDU, prof. dr. chim. NICOLAE CALU, dr. chim. IOAN BERDAN și ing. MIHAI CALU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Fiz. DECEBAL CIURCHEA și fiz. ION FURTUNĂ, Institutul de Reactori Nucleari Energetici I.R.N.E. — Pitești.

Tabelul 1

DATE PRIVIND COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ A PROBELOR DE NEGRU DE FUM

Tipul	Simbolul	Carbon, %	Hidrogen, %	Oxigen*, %	Sulf, %	Cenușă, %	*p*H
Acetilenic	A	99,74	0,09	0,15	0,02	0,00	7—8
Superconductiv de furnal	SCF	97,45	0,15	1,19	0,56	0,65	6—8
Intermediar superabraziv de furnal	ISAF	97,58	0,26	1,21	0,50	0,45	6,5—9,0
Semirigid de furnal	SRF	99,15	0,35	0,30	0,00	0,20	7—9,5

* % oxigen — evaluat prin diferență.

stabilizare cu acțiune protectoare, precum și o soluție-tampon, care să confere un *p*H cuprins între 9 și 11, mediu propice procesului de dispersare-stabilizare.

I. Caracterizarea varietăților de negru de fum

Negrul de fum reprezintă o varietate fin divizată de mase carbonice, din familia grafitului, care se obține prin descompunerea termică, în fază gazoasă, sau prin ardere cu cantități insuficiente de aer a unor substanțe, cum sînt: acetilena, metanul, naftalina, gudroanele sau motorina.

Cantitățile cele mai mari de negru de fum (circa 95%) sînt folosite, direct sau alături de alte mase grafitice, ca *agent de întărire* a cauciucului — în special la anvelopele pentru autovehicule.

Deoarece negrul de fum produse o înnegrire puternică și opacizează suprafața acoperită, este utilizat ca *agent de colorare* a cernelurilor, hîrtiei, materialelor plastice, fibrelor sintetice sau ca *pigment pentru vopsele* etc. De asemenea, se utilizează ca *antistatizant* al fibrelor sintetice și foliilor din materiale plastice.

Unele varietăți grafitizate de negru de fum sînt folosite la obținerea de *straturi subțiri* (de ordinul micronilor) *conductoare electronice*, din structura diverselor sisteme și dispozitive electronice sau electrochimice [6], la realizarea *peliculelor lubrifiante* prin pulverizare, pentru ungerea sculelor în procesele de forjare la temperaturi ridicate [7] sau în *protecția tecilor de zircaloy*, de la elementele combustibile nucleare, împotriva coroziunii și pentru reținerea unor produși de fisiune [10].

Negrul de fum diferă prin proprietățile sale fizice și chimice de formele pure ale carbonului, așa cum sînt diamantul și grafitul.

Negrul de fum are un conținut în carbon de 91,20—99,75%. Acesta mai conține și alte elemente (oxigen, hidrogen, sulf, azot etc.) sub forma unor pelicule superficiale de gudroane sau uleiuri sau a unor grupări funcționale legate marginal la planurile rețelelor hexagonale ale atomilor de carbon. Din această cauză, în negru de fum, planurile grafitice sînt mai depărtate, la circa 3,5 Å, față de 3,35 Å în grafit, conferind o structură tridimensională dezordonată.

Dintre proprietățile importante (cu implicații practice) ale negrului de fum se menționează: compoziția chimică, *p*H-ul probei, dimensiunea particulelor, suprafața specifică, structura și caracteristicile de suprafață, densitatea, conductivitatea electrică, capacitatea de lubrifiere, puterea de înnegrire etc. Aceste proprietăți sînt determinate de materia primă (natura și gradul ei de puritate), cît și de condițiile proceselor de piroliză.

În majoritatea cazurilor, aplicațiile tehnice ale negrului de fum sînt dependente, în primul rînd, de compoziția chimică, de *p*H-ul probei, de dimensiunile particulelor și de mărimea suprafeței specifice.

În studiul efectuat, ca materii prime pentru prepararea dispersiilor s-au luat în considerație următoarele patru varietăți de negru de fum: acetilenic (A), superconductiv de furnal (SCF), intermediar superabraziv de furnal (ISAF) și semirigid de furnal (SRF).

1. Compoziția și proprietățile chimice

a. *Analiza chimică.* Pe lîngă carbon, cele patru varietăți de negru de fum mai conțin diferite cantități de oxigen, hidrogen, sulf și alte elemente, așa cum se constată din tabelul 1. Analiza chimică s-a efectuat pe probe uscate în etuvă timp de 4 h la $105 \pm 2°C$.

b. *Analiza termogravimetrică.* Comportarea termică a celor patru varietăți de negru de fum a fost studiată prin analiză termică, atît în regim izoterm (prin încălzire în aer la anumite temperaturi de pînă la 1000°C), cît și în regim neizoterm (analiză termică diferențială), în domeniul de temperatură 18—600°C. Datele analizei termice sînt prezentate în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

DATE PRIVIND ANALIZA TERMICĂ ÎN REGIM STATIC

Proba	Pierderi, % în regim static, la temperatura:			
	109°C	300°C	600°C	1000°C
A	0,6	2,82	19,30	99,99
SCF	0,8	2,93	17,42	99,20
ISAF	1,05	3,08	16,80	99,50
SRF	0,95	2,98	15,31	99,80

c. *pH-ul probelor de negru de fum. p*H-ul probei, determinat conform STAS 4652/8-71, este cuprins între 6,0 și 9,5 (tabelul 1). Deoarece *p*H-ul unei probe de negru de fum nu poate fi interpretat cantitativ în termeni de concentrație $[H^+]$ sau $[HO^-]$, s-a recurs la studii în sisteme acido-bazice, cînd,

Tabelul 3

DATE OBȚINUTE PRIN ANALIZĂ TERMICĂ DIFERENȚIALĂ

Proba	Domeniul de temperatură, °C	Procesele în regim dinamic: natura efectului termic dominant	temperatura, caracteristică*, °C: DTG	DTA
A	18—35	procese complexe**	31 M	—
	35—100	exoterm (ascendent)	50 m	—
	100—400	exoterm (descendent)	—	280 M
	400—600	endoterm	450 M	500 m
SCF	18—35	procese complexe**	25 M	—
	35—100	exoterm (ascendent)	50 m	—
	100—400	exoterm (descendent)	—	280 M
	400—600	endoterm	465 M	510 m
ISAF	18—35	procese complexe**	28 M	—
	35—100	exoterm (ascendent)	50 m	—
	100—400	exoterm (descendent)	—	280 M
	400—600	endoterm	472 M	510 m
SRF	18—40	procese complexe**	32 M	—
	40—100	exoterm (ascendent)	56 m	—
	100—400	exoterm (descendent)	—	280 M
	400—600	endoterm	480 M	530 m

* M — maxim, m — minim;
** Procese complexe marcate printr-o creștere în greutate cu 0,5—0,8% (eliminare de apă și a unor componente volatile, absorbția oxigenului din aer).

de fapt, s-a măsurat variația în timp a *p*H-ului pentru o serie de soluții slab acide sau slab bazice, de concentrații diferite, în care s-a imersat o anumită cantitate de negru de fum [11].

În condiții normale, atomii de oxigen sînt legați puternic de planurile grafitice sau forma grupărilor cetonice, carboxilice sau hidroxilice, notate aproximativ: $\ldots -(CH_x)_n-O_y/H_r$, cu $x = 0 \ldots 3$, $n > 1$, $1 > y > 2$ și $r = 0$ sau $r = 1$.

Pe baza datelor analizei cantitative elementare și ale analizei termice, coroborate cu studiile în sisteme acido-bazice, s-a găsit că din totalul grupărilor funcționale $\ldots -(CH_x)_n-O_y/H_r$, aproximativ 13—15% corespund unor grupări cu hidrogen mobil (radicali de tip fenolic sau acid carboxilic), 14—16% sub formă de radicali chinonici sau hidrochinonici, iar restul de 69—73% sub formă de grupări relativ inerte (eteri, esteri, lactone etc.).

În ceea ce privește sulful, acesta se găsește în cea mai mare parte (peste 96%) în peliculele de acoperire a particulelor grafitice și în mică cantitate sub formă de radicali acizi $-SO_3H$, $-SH$ sau radicali inerți de tip $-C=S$, legați marginal la planurile grafitice, sau sub formă de $-C-S-C-$, între planurile marginale.

Prin măsurători *p*H-metrice, s-a constatat că, pentru probele tratate termic, în aer, la 220—250°C, timp de 4 h, *p*H-ul scade către 6,0—5,5, în timp ce pentru probele supuse unui tratament termic gradat, cu o viteză de încălzire de 200°C/h, pînă la temperatura de 2 250°C, în atmosferă inertă, *p*H-ul crește pînă la 9,5—10,0.

Micșorarea *p*H-ului probelor tratate termic la 220—250°C s-a pus pe seama formării de noi grupe marginale de tip fenolic, carboxilic sau sulfonic, pe cînd în urma tratamentelor termice gradate, cînd au loc procese de grafitizare termică, creșterea *p*H-ului probelor se datorește eliminării grupărilor funcționale acide.

2. Caracteristicile structurale și proprietățile fizice

a. *Dimensiunea particulelor.* Diametrul particulelor grafitice din negru de fum s-a determinat prin microscopie electronică, utilizînd un microscop electronic de transmisie tip Philips EM 400. Din datele oferite de microfotografiile pulberilor, se constată că morfologia particulelor constă din cristalite sferice cu un diametru de aproximativ 100—200 Å, înlănțuite pe o distanță de circa 20—50 μ (fig. 1). Datorită unor interacțiuni slabe, de cele mai multe ori, acestea apar sub forma unor agregate de tip cluster sau fibros, care complică mult măsurătorile și interpretarea datelor privind dimensiunile particulelor de negru de fum. Curba de distribuție a dimensiunilor particulelor probelor de negru de fum luate în studiu este prezentată în figura 2.

b. *Suprafața specifică.* Suprafața specifică s-a evaluat din măsurători de diametru prin microscopie electronică. Datele obținute sînt aproximative, deoarece mărimea suprafeței diferă de suprafața reală printr-o mărime ce depinde de gradul de structurare. Dacă structurarea particulelor grafitice ar fi la minim (ca în cazul grafitului), suprafața specifică determinată din date de microscopie electronică ar trebui să fie egală cu cea determinată prin metoda BET [13]. Datorită prezenței unei înalte structurări, cu o rețea capilară de interior, în determinarea suprafeței specifice s-a folosit alături de metoda BET și metoda bazată pe absorbția iodului (STAS 4652/1-71), care se corelează satisfăcător cu metoda bazată pe microscopie electronică [1, 14], așa cum se constată din tabelul 4 și figura 3.

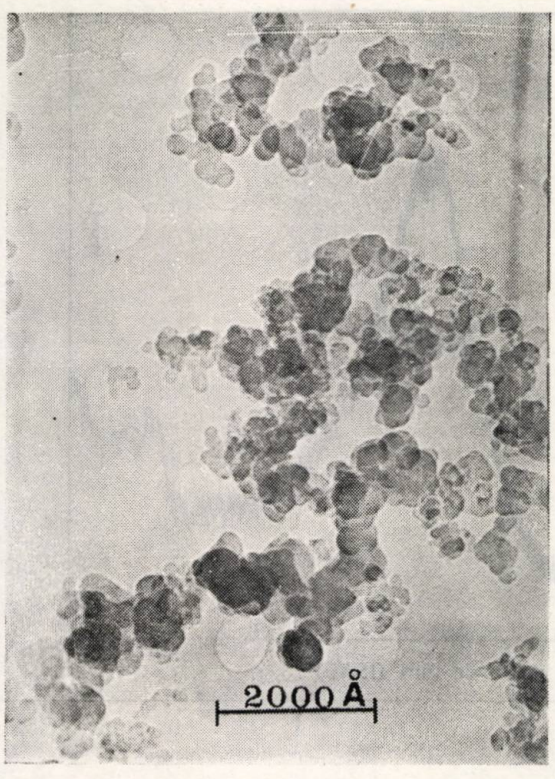
Tabelul 4

DATE PRIVIND CARACTERISTICILE DE SUPRAFAȚĂ ALE NEGRULUI DE FUM

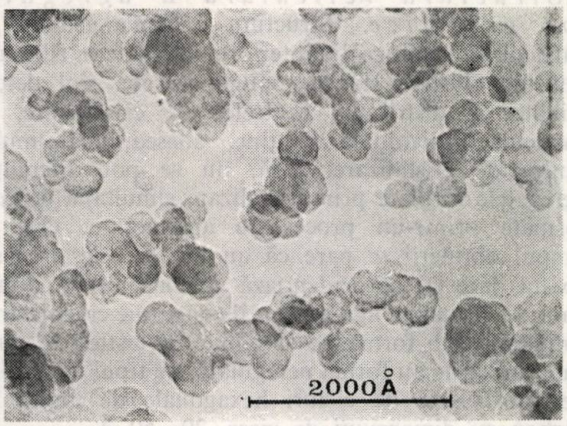
Proba	Suprafața din date de microscopie electronică, $m^2 \cdot g^{-1}$	Suprafața BET, $m^2 \cdot g^{-1}$	Factorul de aproximare	Indice de absorbție iod, mg $I_2 \cdot g^{-1}$
A	50—70	62—90	1,24	45—56
SCF	70—85	85—103	1,21	60—85
ISAF	90—120	106—140	1,17	115—135
SRF	150—200	180—230	1,15	30—50

c. *Structura negrului de fum.* Prin natura cristalină internă a particulelor grafitice de negru de fum se înțelege, în general, *microstructura* agregatelor. Frecvent, însă, aceasta include și tendința particulelor grafitice de a forma agregate fibroase sau clustere, proprietate numită *structură reticulară.*

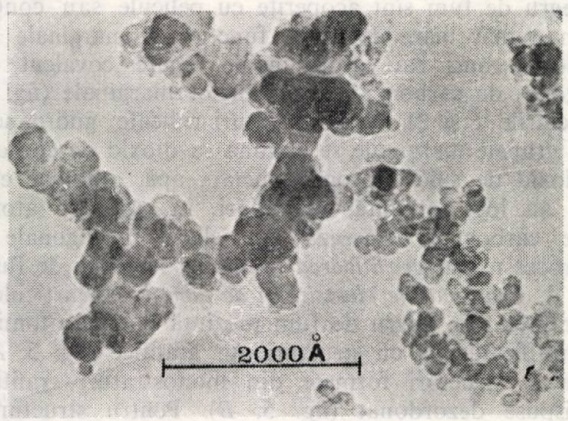
Microstructura. Structura negrului de fum s-a studiat prin difracție de raze X, folosind un difractometru Philips PW 1130/00, echipat cu anod



a



b



c

Fig. 1. Microfotografia unor pulberi de negru de fum: *a* — ISAF; *b* — SCF; *c* — SRF.

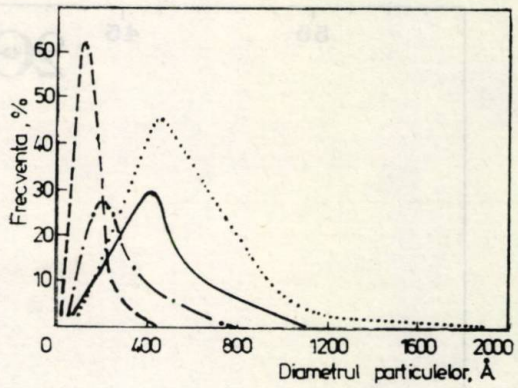


Fig. 2. Distribuţia dimensiunilor particulelor de negru de fum:
——— acetilenic, —·—·— SCF, ———ISAF, · · · · SRF.

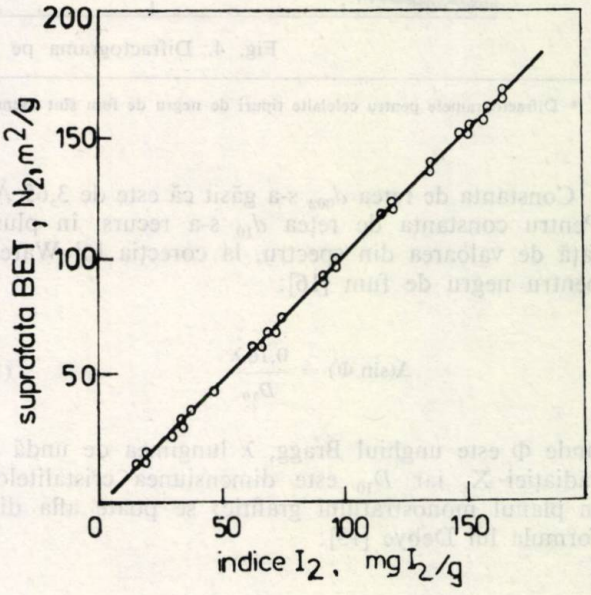


Fig. 3. Corelaţia între suprafaţa totală BET şi indicele de iod pentru diferite varietăţi de negru de fum.

de cupru cu focar fin (pentru înaltă rezoluţie) operat la 1 200 W şi goniometru vertical cu o rezoluţie unghiulară mai mare de 0,005°. Analiza difractometrică a evidenţiat mici cristalite de grafit, formate din monostraturi grafitice orientate aleator, care dau în spectrul de difracţie doar două maxime, (002) şi (10) [15] (fig. 4), nepermiţînd indexarea obişnuită a structurii. În unele cristalite s-au observat şi straturi plane, aproximativ paralele şi echidistante, dar cu o dezordine rotaţională în jurul axei *c*. Din acest punct de vedere, structura negrului de fum este un caz intermediar între starea amorfă şi cea cristalină.

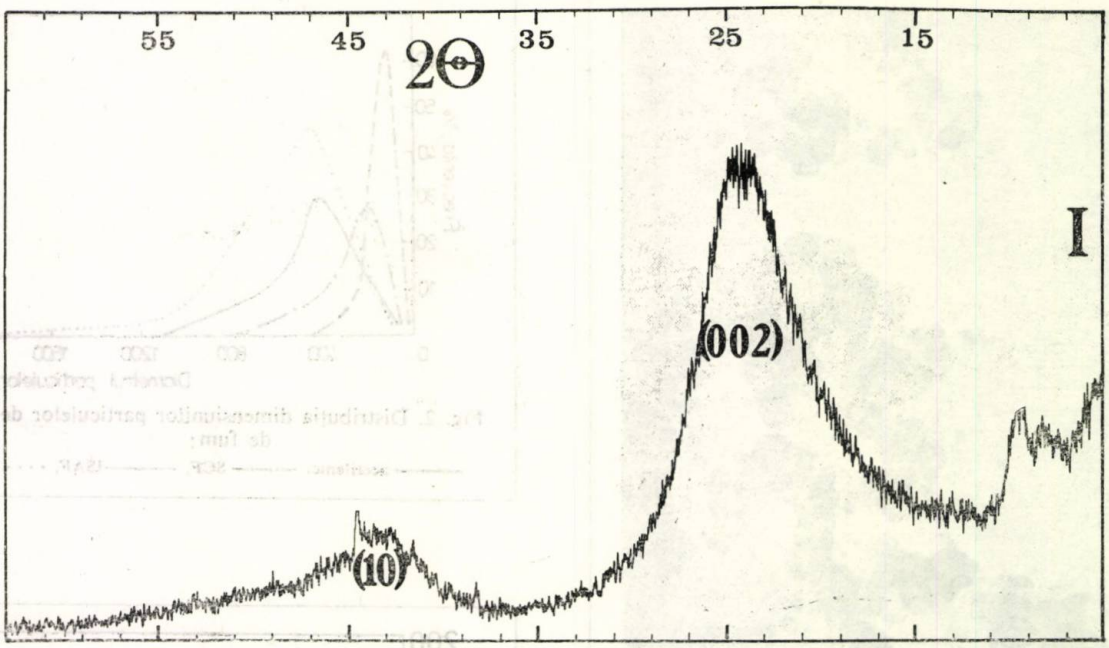


Fig. 4. Difractograma pe pulberi de negru de fum (ISAF)*.

* Difractogramele pentru celelalte tipuri de negru de fum sînt asemănătoare.

Constanta de reţea d_{002} s-a găsit că este de 3,65 Å. Pentru constanta de reţea d_{10} s-a recurs, în plus, faţă de valoarea din spectru, la corecţia lui Waren pentru negru de fum [16]:

$$\Delta(\sin \Phi) = \frac{0{,}16\,\lambda}{D_{10}} \qquad (1)$$

unde Φ este unghiul Bragg, λ lungimea de undă a radiaţiei X, iar D_{10} este dimensiunea cristalitelor în planul monostratului grafitic; se poate afla din formula lui Debye [15]:

$$D_{10} = \frac{2\,\lambda}{B \cdot \cos \Phi} \qquad (2)$$

unde B este semilărgimea maximului (10). Astfel s-a găsit $d_{10} = 2{,}14$ Å şi o dimensiune a cristalitelor de 27 Å.

Cu toate că prin microscopie electronică s-au observat unele diferenţe între dimensiunea particulelor primare ale celor patru probe de negru de fum, difractogramele nu au confirmat acest lucru.

Studiile de distribuţie radială a intensităţii specifice de difracţie a razelor X pentru particulele amorfe au arătat [17] că, în varietăţile de negru de fum, distanţa dintre cei mai apropiaţi atomi de carbon este de 1,415 Å (fig. 5) şi că domeniul de difracţie coerentă este mult mai mare (circa 60 Å) faţă de cel real. Discrepanţa faţă de valoarea reală (20—50 Å) se datoreşte unei puternice distorsionări a reţelei [18]. În aceste condiţii, distanţa dintre planurile grafitice formate din monostraturi este dată de parametrul d_{002}.

Structura reticulară a agregatelor grafitice. Structura şi forma generală a particulelor grafitice din interiorul agregatelor fibroase sau din clustere sferice, poligonale etc. sînt determinate de distribuţia centrelor de cristalizare. O particulă individuală conţine, adesea, mai multe centre de cristalizare. Însă, nu se pot diferenţia agregatele formate prin cristalizare simultană de cele formate printr-un proces de aglomerare, deşi în timpul obţinerii se pare că au loc ambele procese. Există date [1] ce evidenţiază că mecanismul dominant de formare a agregatelor îl constituie cristalizarea simultană sub formă de ciorchine. În astfel de agregate, unităţile au formă neregulată, de tipul unor foiţe de cîteva sute de cicluri hexagonale de atomi de carbon cu dimensiuni de circa 20—50 Å.

La temperatura normală, cristalitele grafitice de negru de fum sînt acoperite cu pelicule sau conţin un număr mare de grupe funcţionale marginale de hidrocarburi sau grupe acide legate covalent de atomii de carbon ai hexagoanelor marginale (fig. 5, ciclurile *1* şi *2*). La temperaturi ridicate, gudroanele şi grupele marginale se elimină ca dioxid de carbon, dioxid de sulf, hidrogen, metan, apă, amoniac etc. şi au loc, totodată, rearanjări, în care alţi atomi de carbon se ataşează la ciclurile hexagonale — proces numit *grafitizarea termică* a negrului de fum.

d. *Proprietăţile electrice şi de lubrifiere.* Particulele grafitice din negru de fum prezintă o reţea atomică stratificată atît cu structuri pur grafitice (fig. 5, *A*), cît şi structuri formate din monostraturi grafitice dispuse dezordonat (fig. 5, *B*). Pentru structurile grafitice pure (*A*) distanţa dintre doi atomi de carbon din plan este de 1,415 Å, iar distanţa dintre două planuri paralele este de 3,35 Å, pe cînd la structurile marginale (*B*) distanţa dintre doi atomi din plan

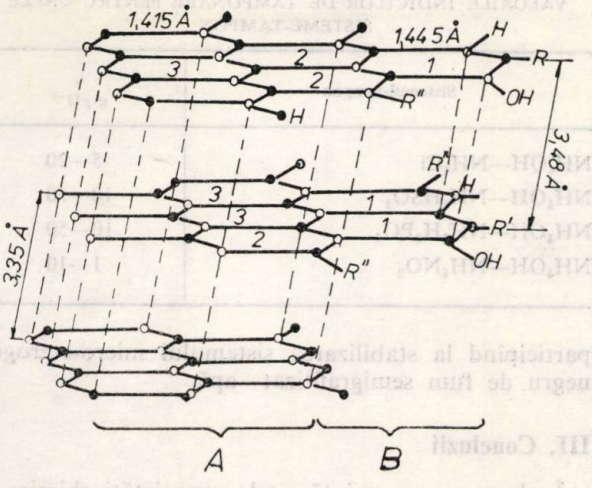


Fig. 5. Aspecte din structura unui cristalit grafitic de negru de fum:

A — structură pur grafitică; *B* — structură specifică negrului de fum; *1* — hexagoane marginale; *2* — hexagoane intermediare; *3* — hexagoane interne; *R*, *R'*, *R''* — grupări funcționale slab acide sau slab bazice.

este de 1,445 Å, iar distanța dintre planurile paralele este cuprinsă între 3,48 și 3,65 Å. La aceste distanțe se exercită forțe van der Waals slabe, conferind proprietăți de lubrifiere. Datorită acestei structuri mezomorfe, capacitatea de lubrifiere este mult mai mică decît la grafit.

În cadrul unui plan grafitic, fiecare atom de carbon este înconjurat de alți trei atomi, între care există cîte o legătură σ. Deci, fiecărui atom de carbon îi mai rămîne cîte un electron, care îl pune în comun formînd o legătură π delocalizată, ca într-o rețea metalică. Spre deosebire, însă, de rețeaua metalică, care este tridimensională, cea a particulelor grafitice din negru de fum este bidimensională. Această structură explică conductibilitatea electronică mare și opacitatea sa.

Particulele grafitice fiind anizotrope, rezistivitatea electrică precum și alte proprietăți depind de direcție. Rezistivitatea electrică este mare pe direcția paralelă cu axa cristalografică *c*.

Prezența grupărilor funcționale marginale și a peliculelor superficiale de gudroane sau uleiuri, cît și a unor impurități cresc marcant rezistivitatea negrului de fum și micșorează capacitatea de lubrifiere. Dimpotrivă, creșterea gradului de structurare și micșorarea dimensiunilor particulelor grafitice micșorează rezistivitatea și îmbunătățesc capacitatea de lubrifiere. Astfel, prin procesul de grafitizare termică gradată pînă la temperatura de 3 000°C și în atmosferă inertă rezistivitatea se micșorează de 2—3 ori.

e. *Alte proprietăți fizico-structurale.* Particulele grafitice din negru de fum au o susceptibilitate diamagnetică, care, datorită anizotropiei, prezintă două valori: în planul grafitic $X_d = 0{,}4 \times 10^{-6}$ Gs·Oe^{-1}, iar perpendicular pe plan $X_d = 22{,}8 \times 10^{-6}$ Gs·Oe^{-1}. Indicele de refracție este de maximum 2,15.

Duritatea particulelor mezocristaline de negru de fum este de circa 1—1,5 în scara Mohs. În direcția axei cristalografice *c*, duritatea este de 6,5 iar perpendicular pe axa *c* este de 0,5.

Coeficientul de frecare și uzura mică a particulelor grafitice precum și capacitatea de lubrifiere depind de materia primă și de procesele de piroliză.

Coeficientul de dilatare reticulară a particulelor grafitice prezintă, de asemenea, anizotropie. Rețeaua grafitică se dilată puternic în lungul axei *c* senare: $\lambda_c = 28{,}6 \times 10^{-6}$, pe cînd perpendicular pe axa *c*, dilatarea este mică: $\lambda_a = 1{,}3 \times 10^{-6}$.

Densitatea, determinată din constante cristalografice, este de 2,173 g·cm^{-3}, iar cea picnometrică variază între 1,86 și 2,3 g·cm^{-3}.

Deoarece majoritatea proprietăților fizico-structurale ale celor patru varietăți de negru de fum diferă, utilizarea lor în obținerea de sisteme disperse de tip grafit coloidal — apă este limitată doar la anumite aplicații. Astfel, negrul de fum acetilenic și SCF se pot utiliza la obținerea de straturi subțiri conductoare electronic sau la protecția tecilor de zircaloy, pe cînd ISAF-ul și SRF-ul, la obținerea de pelicule coloidale lubrifiante.

II. Sistemul-tampon $NH_4OH - NH_4A$ și agentul de dispersare—stabilizare

Deoarece pulberea grafitică de negru de fum este hidrofobă, stabilizarea sistemului coloidal trebuie asigurată atît prin factori de tip electrostatici, cît și de tip steric. Astfel, se indică [6, 7] utilizarea unor agenți de *degresare—dispersare—stabilizare*, cum ar fi sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic, stearat de sodiu, oleat de sodiu și altele, în prezența sistemului tampon amoniac — săruri de amoniu cu un *p*H cuprins între 8,00 și 10,5.

Dintre agenții de *stabilizare—dispersare*, anionul *dinaftilmetandisulfonic*, sub forma sării de sodiu (Dispersil WS), sau acidul liber îndeplinește mai multe funcții. Este un bun agent de degresare, de udare, de dispersare și de stabilizare. De asemenea, prezintă solubilitate foarte bună în apă și rezistență chimică ridicată.

În sistemul-tampon amoniac — săruri de amoniu, anionul dinaftilmetandisulfonic prezintă un efect sinergetic pozitiv, avînd rol hotărîtor în procesele superficiale de degresare-dispersare și stabilizare a particulelor grafitice în mediu apos, procese importante în modelarea și optimizarea parametrilor funcționali ai peliculelor sau straturilor subțiri de grafit coloidal în sistem apos. De asemenea, sistemul-tampon micșorează la minimum adeziunea între particule, ușurează degajarea gazelor adsorbite, favorizează aderența și întinderea în strat subțire și uniform, iar după îndepărtarea solventului înlătură fenomenul de exfoliere a stratului depus.

Pentru realizarea mediului slab alcalin s-au studiat sistemele apoase pe bază de hidroxid de amoniu cu un conținut mic de săruri de amoniu, care să confere un *p*H de 8—11 și să prezinte proprietatea de a împiedica variația alcalinității sistemului la adăugarea și în timpul procesului de degresare—dispersare—stabilizare a particulelor grafitice de negru de fum. În acest sens, utilizînd modelul soluției-tampon $NH_4OH - NH_4Cl$, care conferă un *p*H cu-

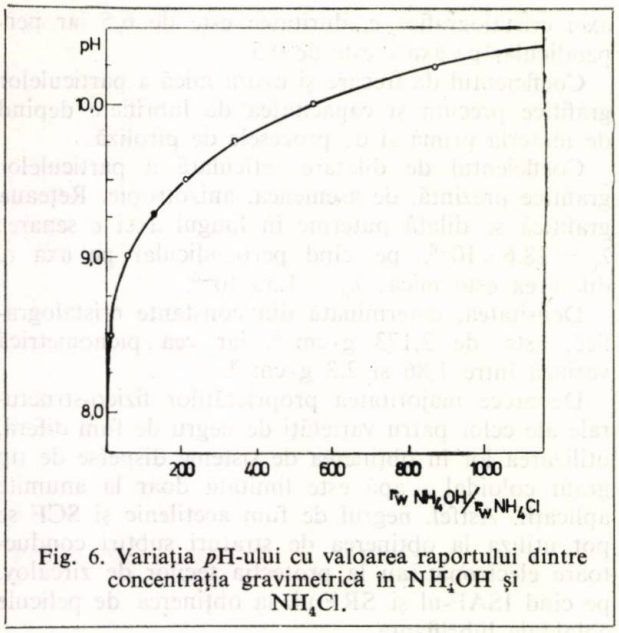


Fig. 6. Variația *p*H-ului cu valoarea raportului dintre concentrația gravimetrică în NH_4OH și NH_4Cl.

prins între 8,00 și 10,5 (fig. 6 și 7), s-au studiat și alte sisteme, cum ar fi: NH_4OH—NH_4HSO_4, NH_4OH—$NH_4H_2PO_4$, NH_4OH—NH_4NO_2 etc. Dintre acestea, aplicații practice la obținerea de sisteme disperse

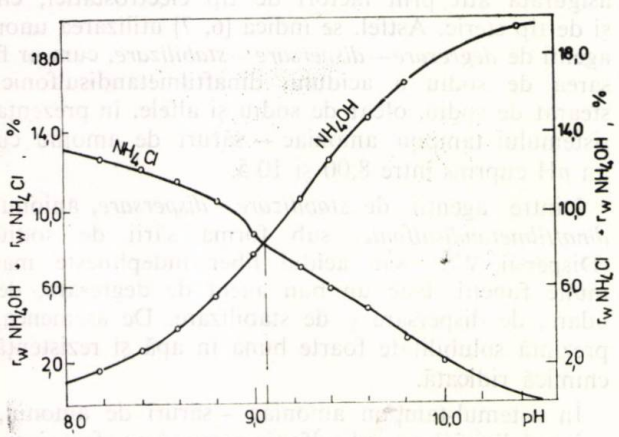


Fig. 7. Determinarea concentrației optime a componentelor sistemului-tampon NH_4OH—NH_4Cl cu indice de tamponare și de diluție maxime.

grafit coloidal—apă și-au găsit doar sistemele-tampon amoniac—clorură de amoniu și amoniac—azotit de amoniu—fosfat diacid de amoniu.

Aceste sisteme-tampon au fost comparate pe baza capacității lor de tamponare, exprimată prin *indicele de tamponare* (*i*), definit prin raportul:

$$i = dm/dp\mathrm{H}, \qquad (3)$$

unde *dp*H este variația *p*H-ului unui litru de soluție după două ore de la adăugarea a 10 g negru de fum (*dm*).

Indicele de tamponare pentru sistemele-tampon binare luate în studiu sînt prezentate în tabelul 5.

Amestecul de amoniac și săruri de amoniu, pe lîngă efectul de tamponare a *p*H-ului, mărește viscozitatea soluției și împiedică aglomerarea particulelor,

Tabelul 5

VALORILE INDICILOR DE TAMPONARE PENTRU UNELE SISTEME-TAMPON

Sistemul-tampon	*i*, g·*p*H^{-1}
NH_4OH—NH_4Cl	5—20
NH_4OH—NH_4HSO_4	10—50
NH_4OH—$NH_4H_2PO_4$	10—50
NH_4OH—NH_4NO_2	1—10

participînd la stabilizarea sistemului micro-eterogen negru de fum semigrafitizat—apă.

III. Concluzii

În lucrare se prezintă unele proprietăți chimice și fizico-structurale ale componentelor de bază folosite în obținerea de sisteme disperse stabile de tip grafit coloidal—apă cu utilizări în diferite domenii.

Pe baza datelor experimentale care se referă la comportarea a patru sorturi de negru de fum (acetilenic — A, superconductiv de furnal — SCF, intermediar superabraziv de furnal — ISAF și semirigid de furnal — SRF), se stabilesc domeniile de utilizare a sistemelor disperse de tip grafit coloidal—apă, obținute prin semigrafitizarea „in situ" a negrului de fum. Astfel, negrul de fum acetilenic și superconductiv de furnal dispersat și stabilizat în sistem-tampon NH_3—NH_4A ($A = Cl^-$ sau NO_2^-) și în prezența anionului dinaftilmetandisulfonic se comportă ca o suspensie stabilă de grafit coloidal în apă, care poate fi utilizat la obținerea straturilor subțiri conductoare electronic și protectoare. Pe de altă parte, negrul de fum intermediar superabraziv de furnal și semirigid de furnal, dispersat și stabilizat în sistem-tampon NH_3—NH_4A ($A = NO_2^-$ și $H_2PO_4^-$) și în prezența anionului dinaftilmetandisulfonic, se poate utiliza la obținerea de pelicule coloidale lubrifiante.

Bibliografie

1. SMITH, W. R., „Carbon Black" în „Carbon" din „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (Ed. Standen, A.,), 4, ed. a II-a, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, p. 243.
2. DOEHRING, R. D., Werkstatt. Betreb., nr. 10, oct. 1971, p. 749.
3. MĂNDRU, I. și CEACĂREANU, D. M., „Chimia coloizilor și suprafețelor — metode experimentale", Ed. Tehnică, București, 1976, p. 313.
4. TILENSCHI, S., „Chimie coloidală", Ed. Tehnică, București, 1964, p. 210.
5. ERGUN, S., „Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.
6. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN I., Brevet R.S.R., nr .88214, 1985.
7. CALU, N., SANDU, I. și CECAL, AL., Brevet R.S.R., nr. 86766, 1985.
8. GREENHALGH, E., Rev. Gén. Caoutchouc et Plastiques **41**, nr. 3 1964, p. 404.
9. RAPPENEAU, J., Rev. Gen. Caout. Plast. **41**, nr. 3, 1964, p. 394.
10. URSU, I., „Fizica și tehnologia materialelor nucleare", Ed. Academiei R.S.R., 1982, p. 189
11. SANDU, I., CALU, N. și MIHĂILĂ, GH. Date nepublicate.
12. HESS, W. M., BAN, L. L. și MCDONALD, G., „Carbon Black Morphology", I și II, Paper, Meeting, American Chemical Society, Division of Rubber Chemistry, Los Angeles, 1969.
13. BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. și TELLER, E., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 309.
14. * * * ASTM D 1510—65, Method of Tests for Iodine Adsorption Numberbof Carbon Blanck, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1966.
15. KLUG, H. P. și ALEXANDER, L. E., „X-Ray Diffraction Procedures", John Wiles & Sons, New York, 1974.
16. WARREN, B. E., Phys Rev., **59**, 1941, p. 694.
17. WARREN, B. E., J. Chem. Phys., **2**, 1934, p. 551.
18. ERGUN, S., Phys. Rev., **B1**, 1970, p. 3371.

Intrat în redacție: 10. XII, 1985.

VIOREL CRISTEA
ADRIAN GOLDSTEIN
IULIAN MENESSY

Interacţiuni ale cromoforilor tranziţionali în matrice oxidice vitroase

IV. Sistemele Mo—Mn, Ti—Mn

C.Z.: 541.123.2:546.711:546.77

Se prezintă studiile efectuate asupra interacţiunilor cu consecinţe spectrale ale unor cupluri de cromofori Mo—3d (3d = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) şi, respectiv, Ti—Mn, plasate în matrice oxidice vitroase. Au fost decelate fenomene de interacţie pentru sistemul Mo—Mn în unele matrice din sistemul P_2O_5—Na_2O şi într-o matrice boro-fosfatică pentru sistemul Ti—Mn. În ambele cazuri, interacţiunile sînt reacţii redox între cupluri de ioni tranziţionali.

The studies on interactions with spectral consequences for cromophore couples Mo—3d (3d = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) and Ti—Mn in vitreous oxide matrices are presented. For the Mo—Mn system the interaction was detected in P_2O_5—Na_2O matrixes and for the Ti—Mn system in a boro-phosphate matrix. In both cases the interactions were traced to redox reactions between transition ion couples.

Описывается изучение взаимодействия со спекральными последствиями некоторых пар хромофоров Mo-3d(3d = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и, соответственно, Ti-Mn, находящихся в стеклообразных оксидных матрицах. Выявлены явления взаимодействия для системы Mo-Mn в некоторых матрицах системы P_2O_5—Na_2O и в одной боро-фосфатной матрице для системы Ti-Mn. В обоих случаях, взаимодействие представляет собой реакции редокс между парами переходных ионов.

Aşa cum s-a arătat în lucrarea [1], teoretic sînt posibile o serie de mecanisme de interacţiune, între ioni tranziţionali prezenţi simultan într-o matrice vitroasă, cu consecinţe asupra spectrelor electronice provocate de aceştia. Studiul efectuat asupra unor sticle oxidice ce conţin perechi de dopanţi tranziţionali din seria 3d a arătat existenţa unor efecte de neadditivitate spectrală la sistemele Cr—Cu [2] şi Cr—Mn [3]. În [1] se indică şi sisteme neadditive descrise în literatură.

În această lucrare se prezintă rezultatul încercărilor efectuate asupra unor perechi 3d — 4d, precum şi asupra sistemului Ti — Mn. Numărul cromoforilor generaţi de elementele seriilor 4, 5d nu este prea mare [4]. Întrucît, cel puţin în matrici fosfatice, Mo poate fi stabilizat la cifre de oxidare ce provoacă apariţia unor benzi de absorbţie în domeniul vizibil, acesta a fost ales ca element 4d. Din cadrul seriei 3d s-a lucrat cu: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Au fost studiate culorile şi spectrele de transmisie (domeniul vizibil) ale unor probe conţinînd cîte un dopant tranziţional (sticle considerate unare) şi respectiv, ambii dopanţi consideraţi (sticle binare). S-a urmărit în ce măsură spectrele probelor binare sînt aditive în raport cu cele ale sticlelor unare. În cazurile de neaditivitate s-a încercat precizarea mecanismului de interacţiune.

Modul de lucru

În vederea determinărilor experimentale s-au ales compoziţii de sticle fosfatice, borofosfatice şi silicatice, care au fost obţinute din materii prime chimic pure ($NH_4H_2PO_4$, H_3BO_3, Na_2CO_3, $BaCO_3$, ZnO, respectiv cuarţ deferizat) prin topire la temperaturi de circa 900°C, pentru cele fosfatice şi borofosfatice, şi, respectiv, la 1 450°C, pentru cele silicioase, în creuzete de alumină sinterizate.

Probele au fost fasonate prin presare sub formă de plăcuţe cu grosimi cuprinse între 1,5 şi 2,8 mm şi recoapte, la 220°C cele fosfatice şi borofosfatice şi la circa 520 cele silicatice.

În compoziţiile selectate Mo s-a introdus ca Na_2MoO_4, iar elementele 3d ca oxizi.

Întrucît gradul de afînare a probelor a fost nereproductibil, iar unele probe au stabilitate chimică redusă, caracteristicile spectrale urmărite au fost poziţia şi numărul benzilor. Intensitatea benzilor a fost luată în considerare numai în cazul unor variaţii mari care depăşesc cu mult limitele determinate de factorii experimentali menţionaţi.

Conf. dr. ing. VIOREL CRISTEA, ing. ADRIAN GOLDSTEIN şi conf. dr. ing. IULIU MENESSY, Institutul Politehnic—Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală. Discuții

1. *Sisteme (Mo—3d)*

Examinarea sistemelor Mo—Ti, Mo—V, Mo—Cr, Mo—Fe, Mo—Co, Mo—Ni, Mo-Cu nu a condus la observarea unor efecte certe de neadititivitate spectrală. Asemenea efecte apar, însă, în sistemul Mo—Mn, astfel încît în continuare se prezintă analiza acestuia. Compozițiile probelor studiate și culorile acestora sînt redate în tabelul 1. Probele ce

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ȘI CULOAREA PROBELOR

Indicativ	Compoziția matricei, % mol.	Culoarea
$P1_A$	74 P_2O_5 — 26 Na_2O	f. slab-roz
$P1_B$		galbenă
$P1_{A+B}$		galbenă
$P2_A$	74 P O — 26 ZnO	f. slab roz
$P2_B$		galben-portocaliu
$P2_{A+B}$		galben-portocaliu
$P3_A$	64 P_2O_5 — 36 Na_2O	f. slab roz
$P3_B$		verde-gălbui
$P3_{A+B}$		verde-gălbui
$P4_A$	64 P_2O_5 — 36 ZnO	slab roz
$P4_B$		portocaliu
$P4_{A+B}$		portocaliu
$P5_A$	64 P_2O_5 — 36 K_2O	roz
$P5_B$		verde
$P5_{A+B}$		galben-verzui
$P6_A$	60 P_2O_5 — 40 Na_2O	roz
$P6_B$		verde
$P6_{A+B}$		galben-verzui
$P7_A$	55 P_2O_5 — 45 Na_2O	roz
$P7_B$		galben-slab-verzui
$P7_{A+B}$		verde-slab-gălbui
$P8_A$	52 P_2O_5 — 48 Na_2O	roz
$P8_B$		verde-albăstrui
$P8_{A+B}$		slab-verzui
$P9_A$	54 P_2O_5 — 46 ZnO	f. slab-roz
$P9_B$		portocaliu
$P9_{A+B}$		portocaliu
$P10_A$	44 P_2O_5 — 56 Na_2O	purpuriu
$P10_B$		verde-albăstrui
$P10_{A+B}$		slab-purpuriu
$P11_A$	40 P_2O_5 — 60 Na_2O	purpuriu
$P11_B$		incolor
$P11_{A+B}$		purpuriu

conțin Mn (5% MnO_2) sînt notate ca *A*, iar cele cu Mo au indicele *B* (1% Na_2MoO_4). Probele ce conțin atît Mo, cît și Mn sînt notate $A + B$.

În figurile următoare sînt ilustrate spectrele unora dintre probele tabelate.

Inerpretarea curbelor spectrale se face, în special, pe baza datelor din literatură sintetizate în [5 și 6] pentru ionii Mn și în [4], pentru cei ai Mo.

Astfel în cazul matricei Pl_A molibdenul apare ca Mo^{3+} (benzile de la 15 800, 22 000, 27 800 cm^{-1}, fig. 1, curba *2)*, iar Mn ca Mn^{2+} (banda de la 24 000 cm^{-1}, fig. 1, curba *1)*, spectrul probei binare Pl_{A+B} fiind aditiv (fig. 1). Considerînd sistemul P_2O_5—Na_2O, se observă că pe măsură ce crește conținutul de Na_2O are loc apariția cifrelor de oxidare superioare ale Mo. La acele compoziții în care poate fi stabilizat Mo^{5+} (bazicitate mai mare ca P1), se observă și primele semne de interacțiune. De pildă,

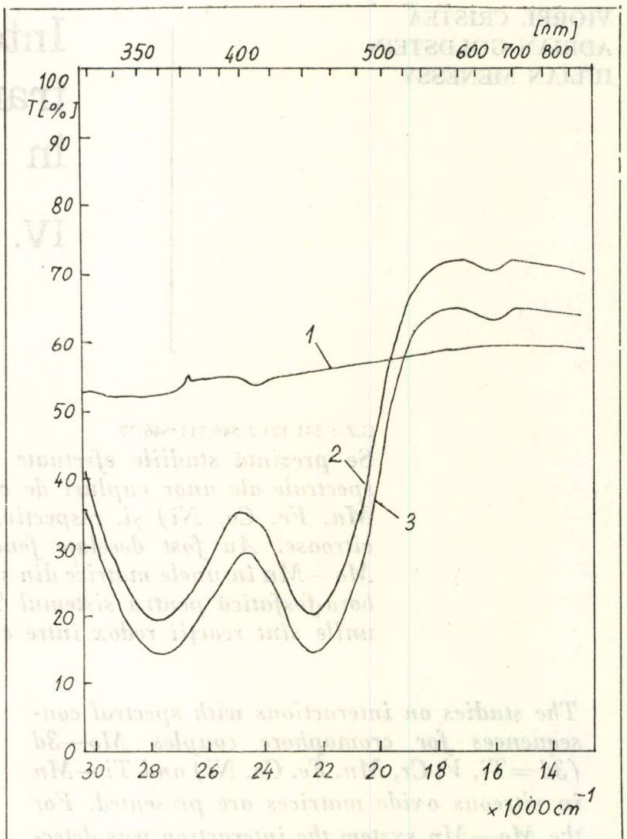


Fig. 1. Spectrele sistemului Mo—Mn în matricea Pl: *1* — Pl_A; *2* — Pl_B; *3* — Pl_{A+B}.

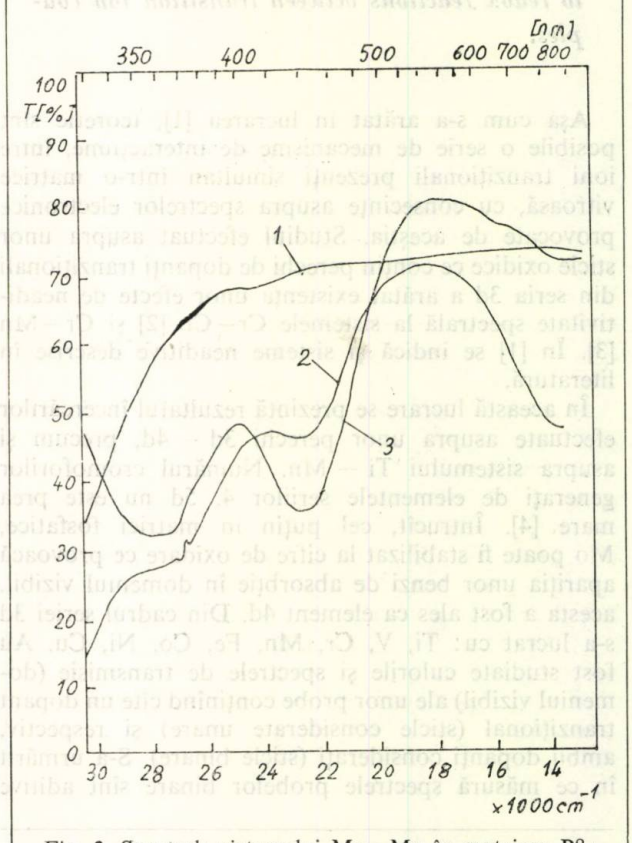


Fig. 2. Spectrele sistemului Mo—Mn în matricea P8: *1* — $P8_A$; *2* — $P8_B$; *3* — $P8_{A+B}$.

în proba $P7_{A+B}$ are loc o amplificare netă a benzii din domeniul roşu (~ 13 800 cm^{-1}) al Mo^{5+} (sticla $P7_A$ conţine Mo^{3+} şi Mo^{5+}). Se observă şi apariţia de Mo^{6+} (intensificarea absorbţiei în UV peste 28 000 cm^{-1}). Reluînd aceleaşi probe dar cu 10% MnO_2, se observă acelaşi fenomen, dar scăderea intensităţilor benzilor Mo^{3+} şi, respectiv, amplificarea celor ale Mo^{5+} (13 800, 26 800 cm^{-1}) este şi mai puternică. În schimb la 0,5% MnO_2 sticla binară este aditivă.

La 52% mol Na_2O (P8), sticla $P8_B$ conţine iniţial numai Mo^{5+} şi Mo^{6+} (fig. 2) şi foarte puţin Mo^{3+}, iar $P8_A$ conţine Mn^{2+}. La sticla binară Mo^{3+} dispare, scade cantitatea de Mo^{5+} şi creşte cea de Mo^{6+} în mod net. La matricea P10 probele iniţiale conţin Mo^{5+}, Mo^{6+} respectiv Mn^{2+}, Mn^{3+} (~ 20 000 cm^{-1}). În proba $P10_{A+B}$ are loc o scădere (fig. 3), observabilă şi coloristic, a proporţiei de Mn^{3+}, dar şi a celei de Mo^{5+}, concomitent cu creşterea proporţiei de Mo^{6+}. În prezenţa Mn^{3+}, evoluţia benzilor Mn^{2+} nu se poate urmări pe cale spectrofotometrică.

Probele din cadrul sistemului P_2O_5-ZnO sînt practic aditive.

Explicaţia fenomenelor spectrale observate pare să fie legată, ca şi la cuplurile Cr—Cu, Cr—Mn, de desfăşurarea unor reacţii redox în topitură, cu participarea unor cupluri tranziţionale, ca: Mo^{3+}/Mo^{5+}, Mo^{5+}/Mo^{6+}, pe de o parte, şi Mn^{2+}/Mn^{3+}, pe de altă parte. Totuşi, trebuie remarcat faptul că în probele unare cu < 50% mol Na_2O, Mn apare exclusiv ca Mn^{2+}. Or, pentru consumarea Mo^{3+} (formare de Mo^{5+}) ar fi necesară prezenţa unor ioni ai Mn diferiţi de Mn^{2+}. Dacă se ţine cont însă de faptul că sursa de Mn este MnO_2, apare posibilitatea ca în faza de topitură sistemul să conţină ioni Mn^{4+} sau Mn^{3+}, care pot reacţiona cu Mo^{3+}, deşi aceşti ioni nu mai pot fi observaţi în probele răcite.

Supoziţia că fenomenele spectrale observate se datoresc unor reacţii redox este întărită şi de faptul că neadităţile spectrale nu apar decît la matricele în care sînt stabile mai multe forme de oxidare ale unui element; există deci o oarecare mobilitate redox. Astfel, matricele care nu admit decît cifrele joase de oxidare ale Mo şi Mn (P_2O_5-ZnO, $P_2O_5-Na_2O$ în zona acidă), respectiv matricele $P_2O_5-Na_2O$ foarte bazice, care nu admit decît Mo^{6+}, conduc la spectre aditive. Numai la bazicităţi intermediare se creează condiţiile unor interacţiuni redox.

2. *Sistemul Ti—Mn*

Încercările legate de acest sistem au fost efectuate în sticle silicatice cu compoziţia 74% mol SiO_2, 25% mol Na_2O şi 1% mol B_2O_3 (1% TiO_2, 0,2% MnO_2) şi în sticle fosfatice cu compoziţia 74% mol P_2O_5, 26% mol Na_2O (0,3% TiO_2, 5% MnO_2), fără a se constata vreo abatere de la aditivitate. În sticlele silicatice, în condiţiile de mediu în care au putut fi experimentate (neutru şi slab oxidant), Ti apare exclusiv ca Ti^{4+}, astfel încît participarea sa la o reacţie redox este puţin probabilă. În sticlele fosfatice acide, în schimb, sînt puternic stabilizaţi Ti^{3+}, respectiv, Mn^{2+}, astfel încît şansele unei interacţiuni redox scad şi în acest caz. S-a încercat şi realizarea unei matrice în care să poată coexista mai multe cifre de

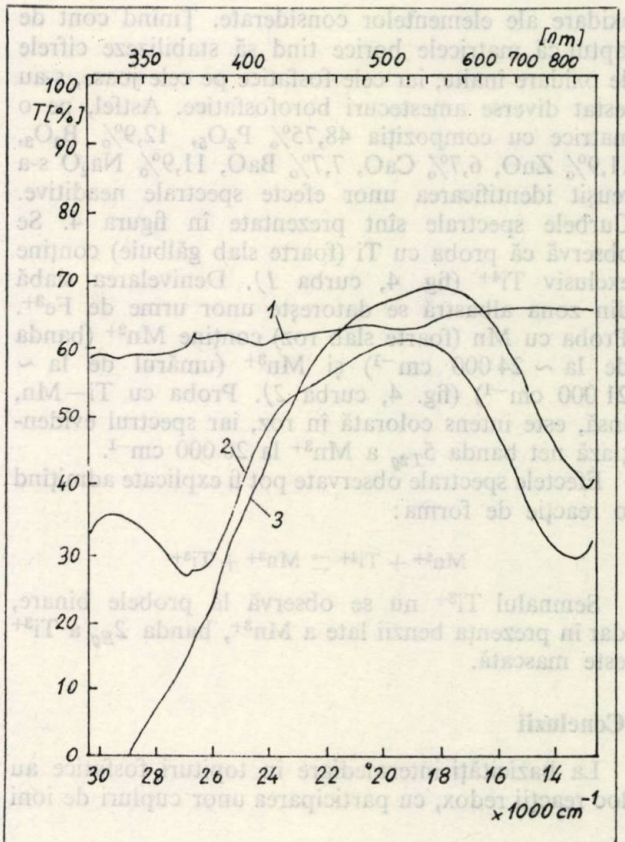


Fig. 3. Spectrele sistemului Mo—Mn în matricea P10: *1* — $P10_A$; *2* — $P10_A$; *3* — $P10_{A+B}$.

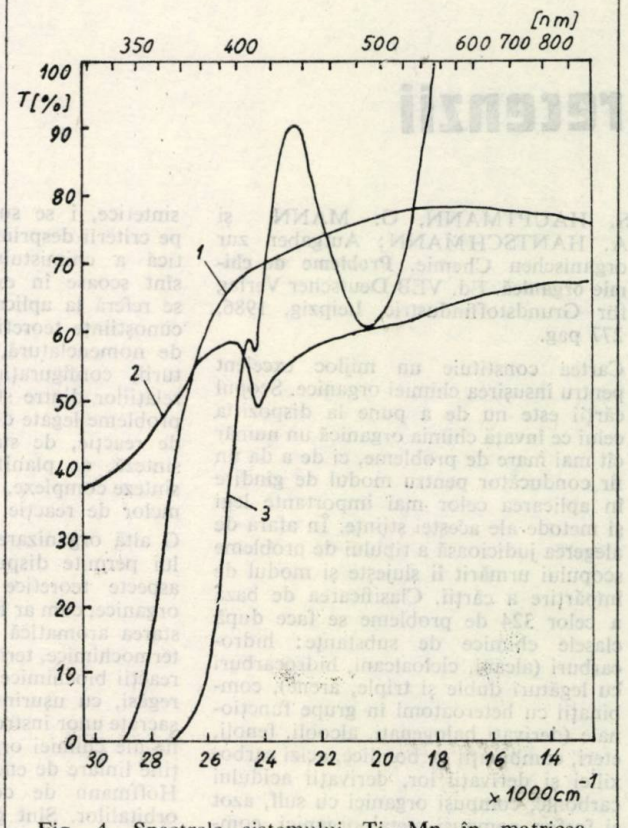


Fig. 4. Spectrele sistemului Ti—Mn în matricea 48,75% P_2O_5, 12,9% B_2O_3, 11,9% ZnO, 7% CaO, 7,7% BaO: *1* — Ti; *2* — Mn; *3* — Ti + Mn.

oxidare ale elementelor considerate. Ţinînd cont de faptul că matricele borice tind să stabilizeze cifrele de oxidare înalte, iar cele fosfatice pe cele joase, s-au testat diverse amestecuri borofosfatice. Astfel, pe o matrice cu compoziţia 48,75% P_2O_5, 12,9% B_2O_3, 11,9% ZnO, 6,7% CaO, 7,7% BaO, 11,9% Na_2O s-a reuşit identificarea unor efecte spectrale neaditive. Curbele spectrale sînt prezentate în figura 4. Se observă că proba cu Ti (foarte slab gălbuie) conţine exclusiv Ti^{4+} (fig. 4, curba *1)*. Denivelarea slabă din zona albastră se datoreşte unor urme de Fe^{3+}. Proba cu Mn (foarte slab roz) conţine Mn^{2+} (banda de la ~ 24 000 cm^{-1}) şi Mn^{3+} (umărul de la ~ 21 000 cm^{-1}) (fig. 4, curba *2)*. Proba cu Ti—Mn, însă, este intens colorată în roz, iar spectrul evidenţiază net banda 5_{T2g} a Mn^{3+} la 20 000 cm^{-1}.

Efectele spectrale observate pot fi explicate admiţînd o reacţie de forma:

$$Mn^{2+} + Ti^{4+} \rightleftarrows Mn^{3+} + Ti^{3+}$$

Semnalul Ti^{3+} nu se observă la probele binare, dar în prezenţa benzii late a Mn^{3+}, banda 2_{Eg} a Ti^{3+} este mascată.

Concluzii

La bazicităţi intermediare în topituri fosfatice au loc reacţii redox, cu participarea unor cupluri de ioni ai Mn şi, respectiv, ai Mo, care influenţează alura spectrelor electronice. În cazul sistemului Ti—Mn asemenea fenomene sînt observabile în cazul unor matrice borofosfatice. În studiile anterioare, efecte de neaditivitate au apărut exclusiv la sticlele silicatice. Din cele redate rezultă că, pentru anumite perechi de dopanţi tranziţionali, pot constitui un mediu potrivit pentru desfăşurarea unor interacţiuni decelabile spectral şi unele topituri fosfatice sau borofosfatice.

Bibliografie

1. CRISTEA, V., GOLDSTEIN, A. şi MENESSY, I., Lucrările Colocviului naţional „Fundamente în ştiinţa silicaţilor", Lit. I.P.B., p. 148.
2. CRISTEA, V., GOLDSTEIN, A. şi MENESSY, I., Lucrările Colocviului, naţional „Fundamente în ştiinţa silicaţilor", Lit. I.P.B., p. 153.
3. BECHERESCU, D., CRISTEA, V., GOLDSTEIN, A. şi MENESSY, I. Efecte spectrale ale interacţiunii cromoforilor în matrice anorganice, III. Sistemul Cr-Mn, Simpozion „Cosilox IV, Cluj-Napoca, 1984.
4. CRISTEA, V., GOLDSTEIN, A., Asupra spectrelor electronice ale ionilor molibdenului în sticle fosfatice. Simpozion, „Consilox IV", Cluj-Napoca, 1984.
5. BECHERESCU, D., GOLDSTEIN, A., MENESSY, I. şi CRISTEA, V., Spectrele electronice ale ionilor tranziţionali 3d în matrice anorganice solide, Memoriile secţiilor ştiinţifice ale Academiei R.S.R., sub tipar.

Intrat în redacţie 3.IV.1985

recenzii

S. HAUPTMANN, G. MANN şi A. HANTSCHMANN: Aufgaben zur organischen Chemie. **Probleme de chimie organică.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 277 pag.

Cartea constituie un mijloc excelent pentru însuşirea chimiei organice. Scopul cărţii este nu de a pune la dispoziţia celui ce învaţă chimia organică un număr cît mai mare de probleme, ci de a da un fir conducător pentru modul de gîndire în aplicarea celor mai importante legi şi metode ale acestei ştiinţe. În afară de alegerea judicioasă a tipului de probleme scopului urmărit îi slujeşte şi modul de împărţire a cărţii. Clasificarea de bază a celor 324 de probleme se face după clasele chimice de substanţe: hidrocarburi (alcani, cicloalcani, hidrocarburi cu legături duble şi triple, arene), combinaţii cu heteroatomi în grupe funcţionale (derivaţi halogenaţi, alcooli, fenoli, eteri, combinaţii carbonilice, acizi carboxilici şi derivaţii lor, derivaţii acidului carbonic, compuşi organici cu sulf, azot şi fosfor, compuşi metaloorganici, combinaţiile organice ale siliciului), compuşi heterociclici, zaharide, lipide, proteine, acizi nucleici, alcaloizi, terpene şi steroizi. Acestei clasificări de bază prin tabele sintetice, i se suprapun alte clasificări pe criterii desprinse din activitatea practică a chimistului organician. Astfel, sînt scoase în evidenţă problemele ce se referă la aplicaţiile practice ale unor cunoştiinţe teoretice de bază: probleme de nomenclatură, de elucidare a structurii, configuraţiei şi conformaţiei, a relaţiilor dintre structură şi reactivitate, probleme legate de prezicerea produselor de reacţie, de stabilire a unor căi de sinteză, de planificare (design) a unor sinteze complexe, de elucidare a mecanismelor de reacţie.

O altă organizare paralelă a materialului permite dispunerea problemelor pe aspecte teoretice speciale ale chimiei organice, cum ar fi: structura electronică, starea aromatică, aspecte stereochimice, termochimice, termodinamice şi cinetice, reacţii biochimice şi fotochimice. Se pot regăsi, cu uşurinţă, şi problemele consacrate unor instrumente teoretice moderne ale chimiei organice, cum ar fi relaţiile liniare de energie liberă sau regulile Hoffmann de conservare a structurii orbitalilor. Sînt grupate separat şi problemele ce se referă la reacţii cu aplicaţii în producţie.

Sistematizarea sintetică a materialului permite urmărirea separată a problemelor referitoare la metodele fizice moderne de stabilire a structurii compuşilor organici: spectroscopia RMN, în UV-Viz şi spectrometria de masă.

Partea mai însemnată a volumului discutat conţine rezolvările problemelor. Acestea, prin faptul că, în mod succint dar complet, explică modul de aplicare a cunoştiinţelor teoretice pentru găsirea de răspunsuri la întrebările puse de practică constituie un ghid preţios pentru soluţionarea celor mai variate probleme cu care se întîlneşte chimistul organician. Prin felul cum sînt redactate aceste rezolvări cartea depăşeşte cu mult calitatea de culegere de probleme şi constituie un tratat de abordare şi rezolvare a problemelor de chimie organică.

Cartea de probleme de chimie organică elaborată de autorii din R.D.G. poate fi recomandată cu căldură nu numai celor angrenaţi în procesul de învăţămînt — studenţi, doctoranzi şi cadre didactice dar şi chimiştilor şi inginerilor chimişti din cercetare, proiectare şi industrie care, eventual în cadrul activităţii de reciclare, doresc să-şi actualizeze temeinic cunoştinţele de chimie organică, prin însuşirea datelor şi metodelor moderne ale acestei ramuri a ştiinţei.

TAMARA AMBRUŞ

LAURENŢIU FILIPESCU
ION DOCA
NICOLAE LUCA
ANA ZAHARIA
CORNEL BECHERESCU
DAN BRAŞOVEANU

Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate

I. Azotatul de amoniu

C.Z.: 631.842.4:539.4

Rezistenţa mecanică a granulelor de azotat de amoniu depinde de porozitatea şi de distribuţia golurilor de contracţie, de ordonarea şi de aderenţa cristalelor în granulă. Controlul acestei proprietăţi se realizează la scară industrială prin cristalizarea dirijată a produsului în cursul operaţiei de granulare. În această lucrare este analizată influenţa adaosurilor solubile şi insolubile (agenţii de nucleaţie) introduse în topitura de azotat de amoniu, în scopul măririi rezistenţei mecanice a granulelor perlate în turn.

The mechanical strength of the granular ammonium nitrate depends on the porosity and on the contraction voids distribution, as well as on the setting and adherence of the crystals built up in granule. The commercial scale control of this property is done by assisted crystallization of molten drops under granulation or prilling conditions. This paper analyses the influence of the soluble and unsoluble additives used for the hardening of the ammonium nitrate prills.

Механическая прочность гранул азотнокислого аммония зависит от пористости и распределения пустот при контракции, от упорядочения и силы сцепления кристаллов в грануле. Контроль этого свойства осуществляется в промышленном масштабе путем направленной кристаллизации продукта в ходе гранулирования. В настоящей работе анализируется влияние растворимых и нерастворимых добавок (агентов нуклеации), введенных в расплав азотнокислого аммония с целью увеличения механической прочности перлированных в башне гранул.

Azotatul de amoniu granulat în aer din topitura dispersată în contracurent cu aerul aspirat în turnurile de granulare are un spectru granulometric cuprins între 0,5 şi 3,5 mm.

Granulele prezintă un gol de contracţie central şi un canal de legătură cu exteriorul. Această caracteristică este specifică granulelor perlate în turn [1]. Porozitatea granulelor, excluzînd golul de contracţie şi canalul de legătură, depinde de umiditatea topiturii perlate, de volumul gazelor dizolvate în topitură (amoniac, acid azotic), de proprietăţile topiturii şi de modificările induse de adaosurile de condiţionare (ionul SO_4^{2-}, ionul PO_4^{3-} sau polifosfaţii cu diverse grade de condensare etc.), precum şi de particularităţile de cristalizare a granulei (gradul de subrăcire indus de prezenţa adaosurilor, viteza de cristalizare indusă de agenţii de nucleaţie etc.).

Dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, dr. ing. ANA ZAHARIA şi ing. DAN BRAŞOVEANU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ION DOCA şi chim. CORNEL BECHERESCU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice-Craiova.
Fiz. NICOLAE LUCA, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Electronică.

În general, prezenţa microporilor şi a porilor de dimensiune medie este datorată efectului cumulat a doi factori principali: umiditatea topiturii şi contracţia de volum în timpul cristalizării.

Rezistenţa mecanică a granulelor de azotat de amoniu este dependentă de porozitatea şi de structura microcristalină a granulei. Dimensiunea golului de contracţie şi volumul canalului de legătură afectează, în primul rînd, granulele cu dimensiunea mai mare de 1 mm [2].

În vederea măririi rezistenţei mecanice a granulelor de azotat de amoniu, au fost propuse mai multe procedee, care constau în introducerea în topitura de azotat de amoniu a aditivilor destinaţi modificării structurii microcristaline a granulei. Ţinînd seamă de particularităţile cristalizării granulei şi de efectul aditivilor asupra cineticii procesului, respectiv, asupra compoziţiei fazale a granulei, pot fi identificate două grupuri de aditivi, diferenţiate după solubilitatea în topitura de azotat de amoniu [2]:

— Aditivi insolubili în topitura de azotat de amoniu

Această clasă de aditivi joacă rolul de agenţi de nucleaţie şi determină, pe de o parte, cristalizarea

uniformă a topiturii în toată masa granulei, iar, pe de altă parte, accelerează nucleaţia în defavoarea creşterii cristalelor. Agenţii de nucleaţie induc cristalizarea azotatului de amoniu sub formă de agregate compacte cu dimensiuni reduse [2, 3].

— Aditivi solubili în topitura de azotat de amoniu

Acest tip de aditivi induce o microstructură modificată, datorită formării combinaţiilor chimice sau soluţiilor solide dintre aditivi şi azotatul de amoniu. Prin aceasta, sînt afectate gradul de împachetare al cristalelor şi viteza transformărilor polimorfe ale azotatului de amoniu. În general, aditivii solubili în topitura de azotat de amoniu contribuie la conservarea în timp a rezistenţei mecanice a granulei.

În această lucrare, s-a urmărit influenţa celor două clase de aditivi asupra rezistenţei mecanice a granulelor de azotat de amoniu.

Partea experimentală

Perlarea azotatului de amoniu în prezenţa şi în absenţa aditivilor a fost efectuată în două instalaţii industriale cu capacitate de 300 t/zi.

În prima instalaţie, a fost granulată topitura de azotat de amoniu pur, rezultată în urma neutralizării acidului azotic cu amoniac şi a concentrării topiturii pînă la 99,5%. În cea de-a doua instalaţie a fost granulată topitura obţinută în urma concentrării soluţiei de azotat de amoniu, care rezultă în faza de conversie a azotatului de calciu în instalaţia de fabricare a nitrofosfaţilor.

Aditivii solubili în topitura de azotat de amoniu au fost introduşi, fie înaintea fazei de concentrare, fie direct în topitură, într-un vas de amestecare plasat deasupra turnului de granulare. Aditivii insolubili în topitura de azotat de amoniu au fost dozaţi direct în topitură înainte de granulare.

Probele de material granular au fost prelevate de pe banda de transport, înainte şi după operaţia de pudrare.

Rezistenţa mecanică statică, exprimată prin forţa de strivire a granulei cu diametrul cunoscut, ca şi rezistenţa mecanică la impact, exprimată ca fracţiunea de granule fracturate la impactul cu un perete vertical sub o presiune de antrenare prestabilită, au fost măsurate prin metodele standardizate cunoscute [2]. Rezultatele au fost analizate statistic, indicîndu-se intervalul de încredere al măsurătorilor, conform unei metode adoptate pentru acest tip de determinări [4].

Analizele chimice au fost efectuate prin metodele standardizate cunoscute: SO_4^{2-} — gravimetric, P_2O_5 — spectrofotometric, SiO_2 — gravimetric etc. Conţinutul a fost dozat prin metoda Karl-Fischer.

Punctele de transformare polimorfă a azotatului de amoniu au fost evidenţiate prin metoda termogravimetrică, utilizînd un derivatograf tip MOM, Q 1500 M.

Difractogramele, trasate cu ajutorul difractometrului Philips PW 1140/90, au servit la analiza fazală a probelor colectate. Microfotografiile granulelor au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj, tip Leitz REM 1600T.

Rezultate experimentale

Rezultatele măsurătorilor de rezistenţă mecanică statică sînt prezentate în tabelele 1 şi 2, din care se constată că probele martor 1 şi 2, din ambele tabele, au rezistenţele cele mai scăzute. Figura 1 pune în evidenţă o suprafaţă netedă a granulei de azotat de amoniu pur. Fisurile care brăzdează suprafaţa

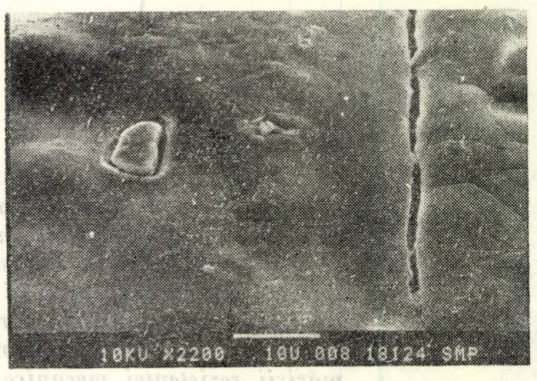


Fig. 1. Suprafaţa granulei de azotat de amoniu pur.

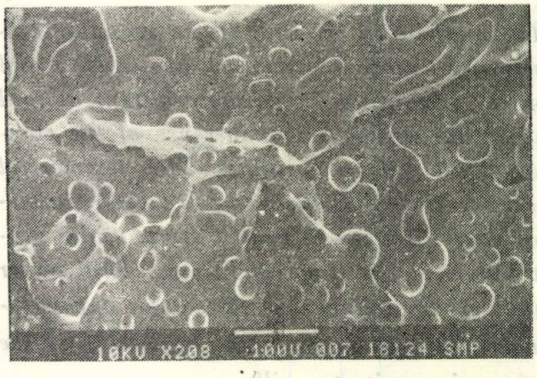


Fig. 2. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu pur.

granulei au dimensiuni între 2 şi 20 μ şi se datoresc contracţiei de volum, expulzării gazelor dizolvate în topitură, sau absorbţiei aerului atmosferic după „implozia" miezului granulei în timpul solidificării [1, 2]. Structura poroasă a granulei apare doar în fractură (fig. 2), unde se pot observa pori cu dimensiunea de 5 pînă la 50 μ şi cristalele cu dimensiuni de ordinul sutelor de microni, răspîndite aleatoriu în masa granulei.

Conţinutul de apă de 0,3% şi prezenţa gazelor dizolvate în topitură, sau rezultate în urma descompunerii azotatului de amoniu, justifică existenţa acestor pori de dimensiune medie.

Efectul pudrării asupra rezistenţei mecanice este o dovadă în plus a existenţei unei structuri poroase cu sensibilitate mărită la contactul granulelor cu atmosfera umedă. În principiu, creşterea conţinutului de apă prin sorbţia umidităţii din mediul ambiant determină creşterea vitezei transformării polimorfe NH_4NO_3 IV $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 III. Este suficientă doar o singură transformare de fază pentru a modifica împachetarea cristalelor în agregatul policristalin, prin creşterea golurilor intercristaline şi micşorarea

aderenței cristalelor, situație în care se reduce sensibil rezistența mecanică a granulei. Astfel, în lipsa protecției asigurate de aditivii de condiționare, este posibilă deteriorarea calităților mecanice ale granulei, chiar pe banda de transport dintre turnul de granulare și tamburul de pudrare.

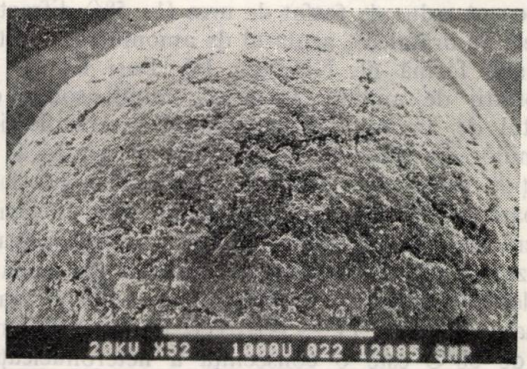


Fig. 3. Suprafața granulei de azotat de amoniu pudrată cu diatomit.

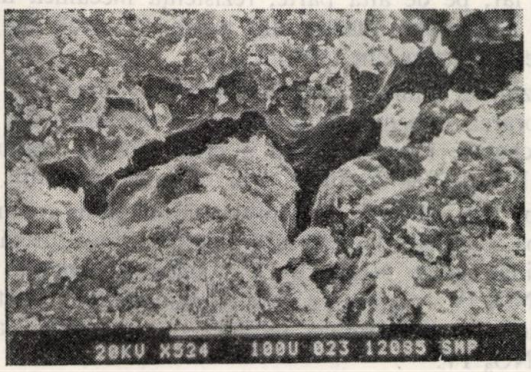


Fig. 4. Fisură în suprafața granulei de azotat de amoniu.

Pudrarea materialului granular reduce aria de contact a granulei cu atmosfera umedă, însă nu elimină complet sorbția umidității. Chiar după pudrare, fisurile de pe suprafața granulelor rămîn neacoperite (figura 3), iar dimensiunile acestora (respectiv volumul golurilor intercristaline) cresc, dacă temperatura de depozitare a granulei fluctuează în jurul punctului de transformare NH_4NO_3 IV $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 III (fig. 4).

Diferențele dintre rezistențele mecanice ale probelor martor din tabelele 1 și 2 se datoresc structurii compacte induse nucleativ de prezența fosfaților insolubili, prezenți în soluția de azotat de amoniu provenită de la conversia azotatului de calciu.

Sulfatul de amoniu, selectat ca agent de condiționare solubil în topitura de azotat de amoniu, formează cu aceasta soluții solide și săruri duble, care cristalizează ca faze metastabile cu structura fazei NH_4NO_3 IV, în domeniul de temperatură în care NH_4NO_3 III este faza stabilită. Astfel în cursul răcirii granulei sau al fluctuațiilor de temperatură, are loc transformarea directă NH_4NO_3 II $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 IV (metastabil) [5].

Difractogramele de raze X ale probelor 3—5 din tabelul 1 pun în evidență deplasări ale liniilor de difracție caracteristice formării fazei NH_4NO_3 IV (metastabil) [5], însă deplasarea punctului de transformare polimorfă NH_4NO_3 IV (metastabil) $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 II sau NH_4NO_3 III (metastabil) s-a dovedit a fi dependentă, într-o măsură mai mare, de conținutul de apă, decît de conținutul de ioni SO_4^{2-} din probă. Punctele de transformare polimorfă indicate în tabelul 1 au fost determinate derivatografic, la o viteză de încălzire de 5°C/min. Temperatura de 54°C indică, pentru proba martor, temperatura la care transformarea NH_4NO_3 IV $\rightarrow$ NH_4NO_3 III (sau NH_4NO_3 II) are loc cu viteză maximă. Cum punctul de transformare NH_4NO_3 IV $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 III este la 32°C și această valoare nu poate fi extrapolată din datele analizei termice, influența adaosurilor de condiționare a fost evaluată comparînd punctele de transformare observate, cu valoarea de 54°C. Avînd în vedere faptul că proba etalon conține 0,31 % H_2O, adică se găsește la limita la care transformarea NH_4NO_3 IV $\rightarrow$ NH_4NO_3 II mai este posibilă, iar probele cu conținut redus de ioni SO_4^{2-} (0,35—1,52%) au umidități între 0,33 și 0,64, din tabelul 1 apare evident faptul că numai scăderea conținutului de umiditate pînă la 0,33% asigură deplasarea punctului de transformare la o temperatură mai mare decît cea a probei martor (proba 4 tabelul 1). Rezultă că, în concentrații mici, adaosurile de ioni SO_4^{2-} modifică microstructura granulei, însă nu îi conferă stabilitate dimensională la fluctuația temperaturii, decît în cazul micșorării umidității topiturii sub 0,33%.

Prezența sulfatului de amoniu în topitura supusă granulării (probele 3—5, tabelul 1) mărește de aproximativ două ori rezistența mecanică a granulelor, chiar în condițiile unui conținut de apă de 0,6%. Conform datelor de literatură [2] creșterea rezistenței mecanice este atribuită scăderii porozității și capacității soluțiilor solide sau fazelor metastabile de a bloca apa existentă ca umiditate în topitura de azotat de amoniu, cel puțin în cursul operației de granulare. Acest din urmă efect este nesemnificativ în comportarea granulelor la fluctuațiile mari de temperatură. Suprafața granulelor cu un conținut de ioni SO_4^{2-} cuprins între 0,35—1,52% rămîne nemodificată, însă, în secțiunea (fractura) granulelor, se poate observa reducerea porozității, micșorarea spațiilor intergranulare și împachetarea compactă a cristalelor în granulă (fig. 5—7). Dimensiunea cristalelor și orientarea acestora în granulă rămîne nemodificată, însă împachetarea acestora este mult mai compactă (fig. 8).

Rezistențele mecanice foarte apropiate ale probelor pudrate și nepudrate sugerează o stabilizare a structurii cristaline și o reducere a sensibilității la contactul cu umiditatea atmosferică.

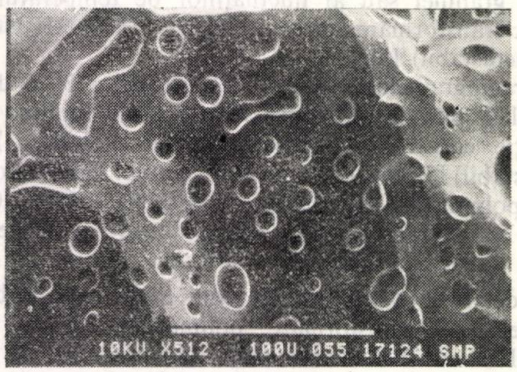


Fig. 5. Secţiunea (fractura) unei granule din proba 3, tabelul 1.

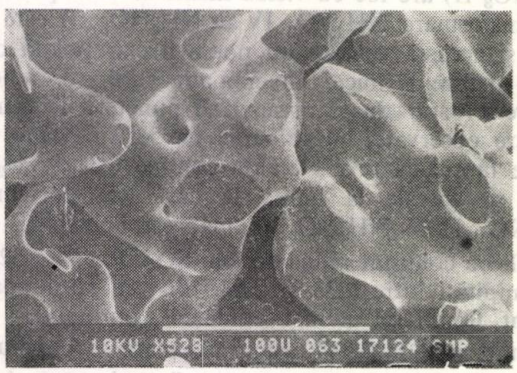


Fig. 6. Secţiunea (fractura) unei granule din proba 4, tabelul 1.

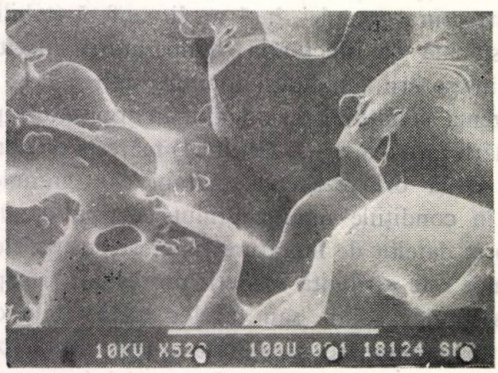


Fig. 7. Secţiunea (fractura) unei granule din proba 5, tabelul 1.

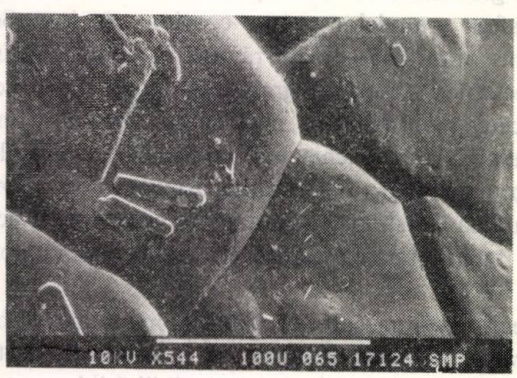


Fig. 8. Suprafaţa unei granule din proba 4, tabelul 1.

Introducerea ionului PO_4^{3-} sub formă de fosfat de uree, aditiv solubil, care în topitură se transformă în polifosfaţi de amoniu (probele 3—6, tabelul 2), măreşte, în limite restrînse, rezistenţa mecanică a granulelor, însă este asigurată stabilitatea termică şi dimensională a acestora. Acest efect este ilustrat de rezistenţele mecanice apropiate ale probelor pudrate şi nepudrate. Pentru probele în care s-a introdus un procent redus de fosfat de uree (1—5%) difractogramele au arătat că, azotatul de amoniu este cristalizat sub formă de NH_4NO_3 IV. Deşi fosfaţii şi polifosfaţii de amoniu formează soluţii solide cu azotatul de amoniu [2], deplasările nesemnificative ale liniilor de difracţie ale NH_4NO_3 IV arată că, în condiţiile cristalizării rapide a topiturii, polifosfaţii se separă ca fază amorfă distinctă, probabil la suprafaţa cristalelor de azotat de amoniu. Aceasta asigură o aşezare mai compactă şi o aderenţă mai bună a cristalelor în granulă. Deplasarea punctului de transformare NH_4NO_3 IV $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 III la valori mai mici de 50°C este o consecinţă a heteronucleaţiei NH_4NO_3 IV pe particulele de fosfaţi sau polifosfaţi. Această comportare explică, pe de o parte, rezistenţa mecanică mărită a probelor dopate cu fosfat de uree, iar, pe de altă parte, rezistenţa mecanică mai mare a probelor martor din tabelul 2, decît cea a probelor martor din tabelul 1.

Rezultate similare, adică reducerea porozităţii şi micşorarea dimensiunii porilor (fig. 9), respectiv, o împachetare mai compactă a cristalelor în granulă (fig. 10) au fost obţinute prin dozarea simultană a ionilor SO_4^{2-} şi PO_4^{3-} în topitura de azotat de amoniu (proba 6, tabelul 1). Efectul poate fi atribuit formării soluţiilor solide NH_4NO_3 IV — sulfat de amoniu şi NH_4NO_3 IV — fosfat de amoniu, evidenţiate difractometric de deplasarea liniilor de difracţie ale NH_4NO_3 IV.

Agenţii de nucleaţie acţionează, în special, asupra ordonării cristalelor în granula solidificată. O aşezare compactă a cristalelor conferă granulei o rezistenţă mecanică ridicată şi o dependenţă nesemnificativă a acestei proprietăţi de umiditatea atmosferică.

Granulele probei 7 din tabelul 1, nucleate cu un agent de tipul montmorilonitului (nepudrate), au o rezistenţă mecanică net superioară atît celei a probelor martor, cît şi celei a probelor dopate cu sulfat de amoniu (tabelul 1). Nuclearea granulelor de azotat de amoniu cu bioxid de siliciu rezidual de la fabricarea florurii de aluminiu (probele 7 şi 8, tabelul 2) a dus la creşteri semnificative ale rezistenţei mecanice şi la o stabilitate dimensională a granulelor nepudrate apropiată de cea a granulelor pudrate.

Suprafaţa granulelor nucleate cu montmorilonit (fig. 11) şi bentonită (fig. 12) prezintă fisuri, însă dimensiunea fisurilor nu depăşeşte 5 μ. În fractura granulelor nucleate se observă cristale cu dimensiuni mai mari de 100 μ. Porii sînt de dimensiune medie, iar la suprafaţa cristalelor pot fi observate particulele agenţilor de nucleaţie: montmorilonitul (fig. 13) şi bentonita (fig. 14). Rezistenţa mecanică a acestor probe este justificată de aşezarea compactă a cristalelor în granulă, însă mecanismul acţiunii acestor agenţi

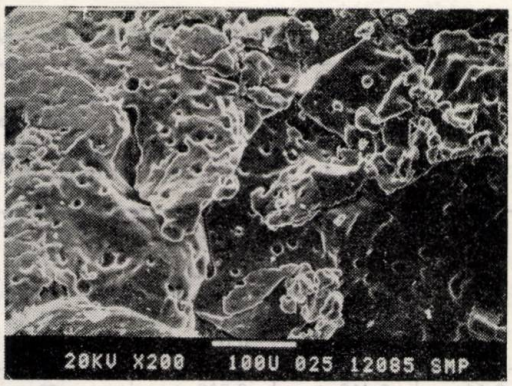


Fig. 9. Secţiunea (fractura) unei granule de azotat de amoniu din şarja conţinînd 0,60% SO_4^{2-}, 0,41% P_2O_5 şi 0,37 % H_2O, avînd rezistenţa mecanică 0,68 kgf/granulă (2—3 mm) şi 0,50 kgf/granulă (1—2 mm).

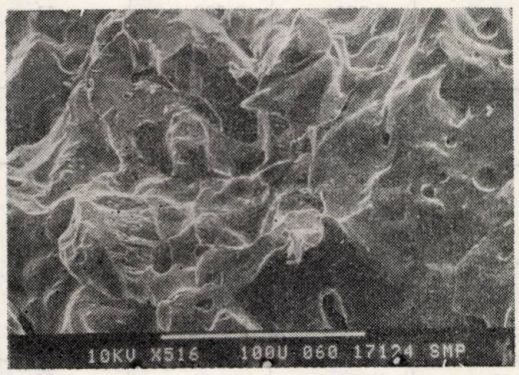


Fig. 10. Secţiunea (fractura) unei granule din proba 6, tabelul 1.

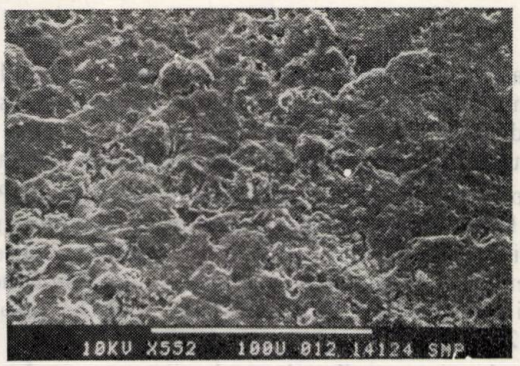


Fig. 11. Suprafaţa granulei de azotat de amoniu nucleată cu montmorilonit (proba nepudrată, proba 7, tabelul 1).

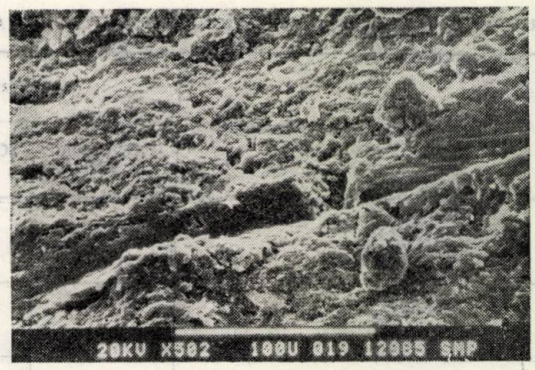


Fig. 12. Suprafaţa granulei de azotat de amoniu din şarja nucleată cu bentonită.

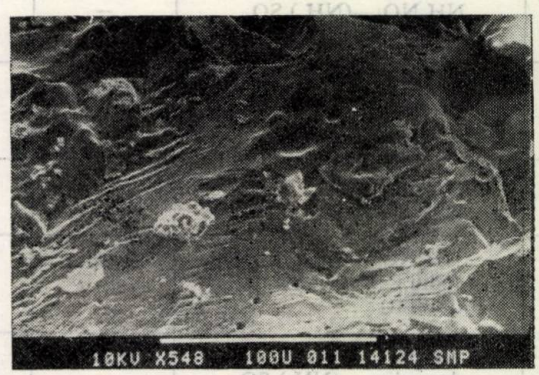


Fig. 13. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu nucleată cu montmorilonit, proba 7, tabelul 1.

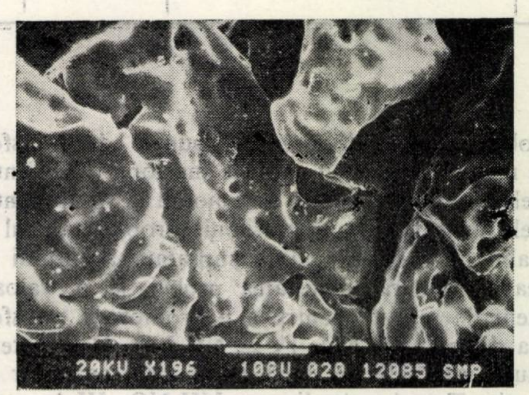


Fig. 14. Secţiunea (fractura) granulei din şarja de azotat de amoniu nucleată cu bentonită [rezistenţa mecanică a granulelor (2,5—3,15 mm) 0,64 kgf/granulă].

este încă neclarificat [2]. Un mecanism plauzibil ia în consideraţie heteronucleaţia NH_4NO_3 IV la suprafaţa particulelor de agent insolubil în topitura de azotat de amoniu. În acest caz, punctele de transformare polimorfă se deplasează la valori mai scăzute ale temperaturii. Experimental, s-a dovedit că probele obţinute în laborator prezintă puncte de transformare polimorfă NH_4NO_3 IV → NH_4NO_3 III în prezenţa SiO_2 (1%), situate în limitele 28—42°C, în funcţie de conţinutul de apă din probă. În probe de azotat de amoniu pur, heteronucleaţia are pondere mai mare la umidităţi scăzute ale topiturii.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE AZOTATULUI DE AMONIU GRANULAT CU ADAOSURI DE CONDIȚIONARE (MONTMORILONIT, $(NH_4)_2HPO_4$ ȘI $Na_5P_3O_{10}$)

Nr. crt.	Sortimentul (natura adaosului)	Compoziția chimică, %			Rezistența mecanică, kgf/granulă		Punctul de transformare polimorfă NH_4NO_3 IV ⇄ NH_4NO_3 III, °C
		P_2O_5 (solubil în HNO_3)	SO_4^{2-} (solubil în apă)	H_2O	1—2 mm	2—3 mm	
1	NH_4NO_3 (nepudrat)	—	—	0,31	0,226 ± 0,012	0,237 ± 0,022	54
2	NH_4NO_3 (pudrat)	—	—	0,31	0,324 ± 0,008	0,427 ± 0,050	54
3	NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	—	0,35	0,64	0,412 ± 0,280	0,732 ± 0,100	52
4	NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	—	0,69	0,33	0,393 ± 0,044	0,720 ± 0,068	59
5	NH_4NO_3—$(NH_4)_2SO_4$ (nepudrat)	—	1,52	0,41	0,610 ± 0,400	1,236 ± 0,130	53
6	NH_4NO_3 — fosfat diamoniacal — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	0,188	0,49	0,63	0,772 ± 0,040	0,590 ± 0,058	53
7	NH_4NO_3 montmorilonit	—	—	0,20	0,802 ± 0,120	1,654 ± 0,230	58
8	NH_4NO_3 — tripolifosfat de sodiu — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	0,263	6,33	0,62	2,117 ± 0,402	1,654 ± 0,313	55
9	NH_4NO_3 — tripolifosfat de sodiu — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	0,265	7,15	0,60	2,497 ± 0,500	2,338 ± 0,478	60
10	NH_4NO_3 — tripolifosfat de sodiu — $(NH_4)_2SO_4$ (pudrat)	0,0188	0,48	0,63	0,772 ± 0,040	0,990 ± 0,058	53

Probele industriale prezintă puncte de transformare mai ridicate decît probele martor: 55°C pentru probele dopate cu sulfat de amoniu și 58°C pentru probele nucleate cu montmorilonit (proba 7, tabelul 1). Probabil că sorbția apei la suprafața agentului de nucleație coboară umiditatea probei la o valoare suficient de scăzută pentru a fi promovată transformarea directă NH_4NO_3 IV ⇄ NH_4NO_3 II la o temperatură mai ridicată decît în absența agenților de nucleație. Totuși, cristalizarea NH_4NO_3 III în cazul probei nucleate cu montmorilonit este evidențiată clar pe derivatograme la 58°C. Această valoare ridicată a temperaturii de transformare arată că afinitatea fazei III la suprafața particulelor de montmorilonit este nulă [6], iar ordonarea cristalelor fazei NH_4NO_3 IV în granulă este rezultatul heteronucleației acestei faze la răcirea topiturii conținînd montmorilonitul saturat cu apa existentă ca umiditate în topitură.

Însumarea efectului celor două clase de aditivi, sau a doi aditivi din aceeași clasă, conduce la granule cu rezistențe mecanice net superioare celor ale probelor martor (probele 8—10, tabelul 1 și 9—12, tabelul 2). De asemenea, stabilitatea dimensională a granulelor la un conținut ridicat de umiditate ca și în atmosferă umedă este evidențiată de rezistențele apropiate ale granulelor pudrate și nepudrate. Prezența simultană în topitura de azotat de amoniu a ionului PO_4^{3-} și a bioxidului de siliciu, respectiv, a fosfaților insolubili (ca impurități solide în topitură) stabilizează dimensional granulele de azotat de amoniu la concentrații moderate ale fosforului (1—2% P_2O_5) (probele 9—12, tabelul 2).

În absența agenților de nucleație, creșterea în aceleași limite a rezistenței mecanice a granulelor este condiționată de mărirea conținutului de ioni SO_4^{2-} pînă la 6—7% (probele 8—10, tabelul 1). În acest caz, întreaga cantitate de azotat de amoniu este cristalizată ca NH_4NO_3 IV metastabil sau ca soluție solidă cu structura acestei faze [5]. Probele dopate cu sulfat de amoniu și tripolifosfat de sodiu prezintă deplasări semnificative ale liniilor de difracție de raze X, către unghiuri de difracție mai mari. Acest fapt demonstrează deformarea rețelei cristaline a NH_4NO_3 IV. În principiu, formarea soluțiilor solide nu este exclusă,

însă în condițiile răcirii rapide a topiturii este mai plauzibilă cristalizarea fazelor distincte și formarea rețelei fazei NH_4NO_3 IV, evidențiată difractometric. Măsurătorile de rezistență mecanică au atestat faptul că această fază metastabilă este mai puțin sensibilă la expunerea în atmosferă umedă și rămîne relativ stabilă la umidități ale probei de ordinul 0,6—0,7%.

De asemenea, este posibilă și dizolvarea incompletă a tripolifosfatului de sodiu în topitura de azotat de amoniu și heteronucleația la suprafața particulelor de tripolifosfat.

În prezența ambilor aditivi (sulfatul de amoniu și tripolifosfatul de sodiu), punctele de transformare NH_4NO_3 IV $\rightarrow$ NH_4NO_3 III cresc la 55—61°C, deși conținutul de apă al probelor este de 0,6%. Efectul poate fi interpretat ca rezultat al rehidratării tripolifosfatului de sodiu, deci al scăderii concentrației apei nelegate chimic. Așa cum se poate observa din tabelul 1, între punctele de transformare polimorfă și rezistențele mecanice ale probelor există o concordanță calitativă bună. Suprafața granulelor conținînd sulfat de amoniu și tripolifosfat de sodiu evidențiază așezarea compactă a cristalelor și separarea unei faze nemiscibile cu topitura de azotat și sulfat de amoniu, care joacă rolul de liant (fig. 15). Aderența ridicată

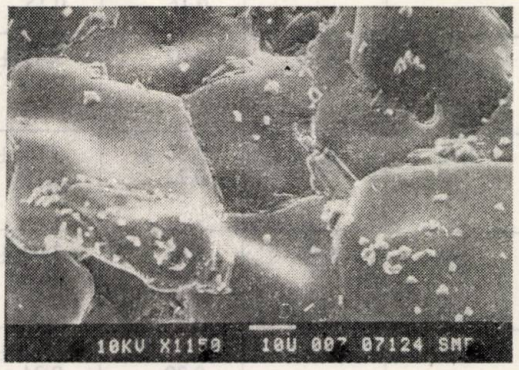


Fig. 15. Suprafața unei granule din proba 10, tabelul 1.

a tripolifosfatului de sodiu la suprafața granulelor de azotat de amoniu este vizibilă și în figura 16, unde cristalele tabulare de tripolifosfat asigură o peliculă de protecție compactă. În fractură, granulele prezintă goluri de contracție caracteristice solidificării azotatului de amoniu (fig. 17), iar porii au o dimensiune medie (fig. 18). O anumită orientare a cristalelor în granulă (fig. 19) și separarea unei faze nemiscibile (sub formă de cristale cu dimensiunea sub 1 μ), la suprafața cristalelor de azotat-sulfat de amoniu cu dimensiunea mai mare de 100 μ, pot fi observate în figurile 17 și 19. Rezistența mecanică ridicată a acestor probe este efectul compactizării cristalelor în granulă și al reducerii volumului golurilor și al porilor. În plus, aderența cristalelor este asigurată de cristalizarea fosfaților ca lianți la interfețele cristaline.

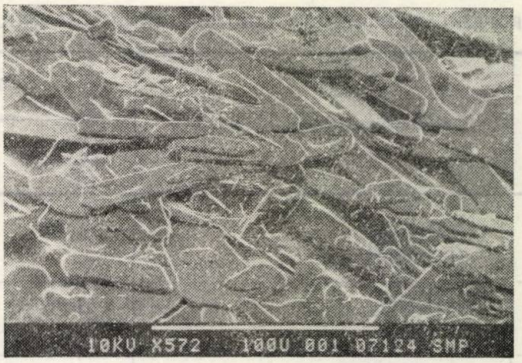


Fig. 16. Suprafața unei granule din proba 8, tabelul 1.

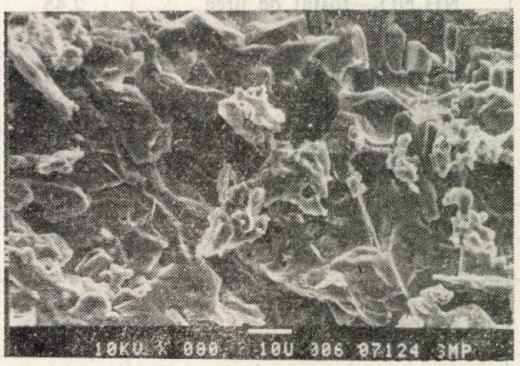


Fig. 17. Secțiunea (fractura) unei granule din proba 9, tabelul 1.

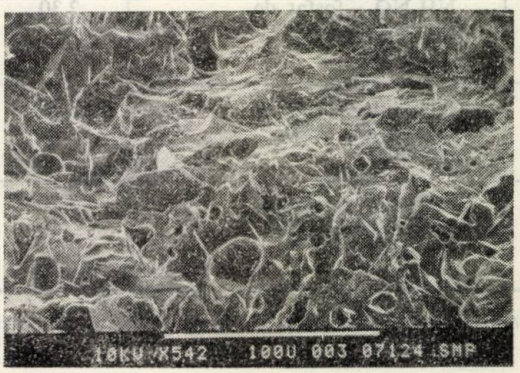


Fig. 18. Secțiunea (fractura) unei granule din proba 8, tabelul 1.

Fig. 19. Secțiunea (fractura) unei granule din proba 10, tabelul 1.

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE AZOTATULUI DE AMONIU* GRANULAT, CU ADAOSURI DE CONDIȚIONARE (SiO_2 ȘI FOSFAT DE UREE)

Nr. crt.	Sortimentul (natura adaosului)	Compoziția chimică			H_2O %	Rezistența mecanică, kgf/granulă	
		P_2O_5 (total)	P_2O_5 solubil	Ca^{2+}		fracția 1—2 mm	fracția 2—3 mm
1	NH_4NO_3 (nepudrat)	1,70	—	0,94	0,68	0,98 ± 0,09	0,80 ± 0,07
2	NH_4NO_3 (pudrat)	1,96	—	1,12	0,45	1,45 ± 0,15	2,44 ± 0,19
3	NH_4NO_3—fosfat de uree (nepudrat)	2,37	0,60	1,30	0,46	1,06 ± 0,22	2,20 ± 0,17
4	NH_4NO_3—fosfat de uree (pudrat)	2,45	0,65	1,37	0,41	1,59 ± 0,08	2,40 ± 0,28
5	NH_4NO_3—fosfat de uree (nepudrat)	3,74	1,25	1,96	0,53	1,37 ± 0,12	2,60 ± 0,26
6	NH_4NO_3—fosfat de uree (pudrat)	4,46	1,62	1,32	0,61	2,14 ± 0,12	3,02 ± 0,26
7	NH_4NO_3—SiO_2 (1%) (nepudrat)	1,73	0,34	1,54	0,94	1,56 ± 0,20	3,58 ± 0,30
8	NH_4NO_3—SiO_2 (1%) (pudrat)	1,61	0,23	1,79	0,90	1,73 ± 0,16	2,79 ± 0,15
9	NH_4NO_3—fosfat de uree—SiO_2 (1%) (nepudrat)	2,18	0,55	1,98	0,40	2,02 ± 0,22	3,45 ± 0,16
10	NH_4NO_3—fosfat de uree—SiO_2 (1%) (pudrat)	2,30	0,50	2,31	0,79	2,36 ± 0,22	3,60 ± 0,18
11	NH_4NO_3—fosfat de uree—SiO_2 (1%) (nepudrat)	3,20	1,17	1,70	0,75	1,66 ± 0,09	3,02 ± 0,26
12	NH_4NO_3—fosfat de uree—SiO_2 (1%) (pudrat)	3,20	1,20	2,05	0,56	2,01 ± 0,20	2,95 ± 0,24

* *Obs*: Azotatul de amoniu provine de la conversia azotatului de calciu.

Concluzii

1. A fost verificată experimental influența a două clase de aditivi, recomandați pentru mărirea rezistenței mecanice a azotatului de amoniu perlat în aer.

2. S-a demonstrat că aditivii solubili în topitura de azotat de amoniu și aditivii insolubili în topitura de azotat de amoniu (agenți de nucleație) acționează prin mecanisme diferite asupra structurii microcristaline a granulelor de azotat de amoniu, iar efectele acestor aditivi asupra rezistenței mecanice a granulelor sînt cumulative.

3. Pe baza analizelor derivatografice, difractometrice precum și a microfotografierii suprafeței și a fracturilor în granulele de azotat de amoniu condiționat, s-a arătat că rezistența mecanică este conferită de compactitatea așezării cristalelor în granulă, volumul total, distribuția și dimensiunea porilor, respectiv, a golurilor intercristaline.

Bibliografie

1. KAZAKOVA, E. A., Granulirovanie i Ohlajdenie Azotsoderjescih Udobrenii", Khimia, Moskva, 1980.
2. FILIPESCU, L., „Proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate". Ministerul Industriei Chimice, București, 2, 1986, p. 105.
3. OLEVSKI, V. M., „Tekhnologya Ammiachnoi Selitry", Khimia, Moskva, 1978.
4. FILIPESCU, L., ZAHARIA, A., MEGHEA, A., BECHERESCU, C. și BRAȘOVEANU, D., Rev. Chim., (București), 37, nr. 5, 1986, p. 287.
5. FILIPESCU, L., FĂTU, D., MOCIOI, M., COSEAC, T. și SEGAL, E., Thermochimica Acta, nr. 97, 1986, p. 3229.
6. MULLIN, J. W., „Crystallization", Ed. C.F.R. Press Cleveland, S.U.A. 1972.

Intrat în redacție: 27.III.1986

LEONARD BADEA

Analiza sistemelor tehnologice flexibile

C.Z.: 66.012

Lucrarea tratează descrierea unei metode pentru determinarea supradimensionării optime a capacităţii subsistemelor unui sistem care funcţionează în condiţii de flexibilitate. Metoda este bazată pe conceptul că un sistem flexibil este un sistem care realizează consecutiv scopurile mai multor sisteme cu scop unic în anumite perioade de timp (sau cu anumite probabilităţi) şi care funcţionează în timpul tuturor acestor perioade de timp în condiţii de incertitudine a datelor de bază de proiectare.

The paper deals with the description of a method for computing the optimum overdesign of the subsystems capacities of a process system operating under conditions of flexibility. The method is based on the concept that a flexible system is a system performing sequentially the purposes of several singlepurpose systems during certain time periods (or probabilities) and operating during all these time periods under conditions of uncertainties of the basic design data.

В работе описывается метод определения оптимального резервного коэффициента мощности подсистем системы, работающей в условиях гибкости. Метод базируется на концепции, что гибкая система это система, которая достигает последовательно целей нескольких систем, имеющих одну и ту же цель в определенные периоды времени (или с некоторой вероятностью) и которая работает на протяжении всех этих периодов времени в условиях неуверенности в основных данных для проектирования.

Extrapolarea în timp şi în spaţiu a datelor de bază pentru proiectare disponibile la un moment dat implică dimensionarea unor sisteme capabile să se adapteze la condiţii de lucru diferite de cele luate iniţial în consideraţie.

Noile condiţii sînt în principal consecinţe ale schimbărilor calitative ale materiilor prime şi produselor finite, ale costurilor acestora, precum şi ale utilităţilor şi echipamentelor şi performanţelor subsistemelor.

Pierderile materiale importante datorită opririi instalaţiilor pentru completări şi modificări sau, uneori, chiar renunţarea la unele instalaţii care nu pot fi adaptate la condiţii diferite de cele iniţiale impun, în etapa actuală şi în etapele viitoare, realizarea de instalaţii flexibile, în locul celor rigide.

Flexibilitatea calitativă a unui sistem tehnologic nu face obiectul acestei lucrări. Problema are caracter particular şi nu necesită, pentru rezolvare, metode sau modele complicate. Simple analize ale cazului cel mai defavorabil, concomitent cu cazul cel mai probabil permit obţinerea soluţiei optime.

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică – Bucureşti.

În această lucrare se descrie o metodă de analiză a sistemului tehnologic flexibil cu scopul dimensionării capacităţilor subsistemelor acestuia. Metoda permite optimizarea bilanţului de materiale sau de energie termică al sistemului pe baza criteriului considerat. Pe baza acestor bilanţuri se determină capacităţile optime ale subsistemelor.

Elaborarea unei metode pentru analiza sistemului tehnologic flexibil implică existenţa unui concept care să asigure, pe de o parte, reprezentarea cît mai exactă a funcţionării sistemului şi, pe de altă parte, posibilitatea obţinerii unor modele pentru optimizarea capacităţilor subsistemelor respective.

Conceptul propus pentru descrierea funcţionării sistemului tehnologic flexibil şi dimensionarea acestuia constau în considerarea acestui sistem ca un sistem care realizează consecutiv, în anumite perioade de timp (sau cu anumite probabilităţi), scopurile (funcţiunile) mai multor sisteme cu scop unic în condiţii de incertitudine a datelor de bază care sînt folosite pentru proiectarea acestuia.

Cu alte cuvinte, un sistem tehnologic flexibil este un sistem multifuncţional (cu scop multiplu) în condiţii de incertitudine. Un astfel de sistem poate asigura consecutiv funcţionarea eficientă a mai multor procese tehnologice sau variante ale unui proces, în anumite

perioade de timp, în condiţii de incertitudine, cu aceleaşi echipamente.

Pentru a exemplifica, într-o formă simplificată, acest concept se prezintă în figura 1 valorile-limită ale unei constante oarecare incerte a modelului bilanţului de materiale sau de energie termică a sistemului care realizează consecutiv scopurile *a*, *b* şi *c* cu probabilităţile P_a, P_b şi P_c.

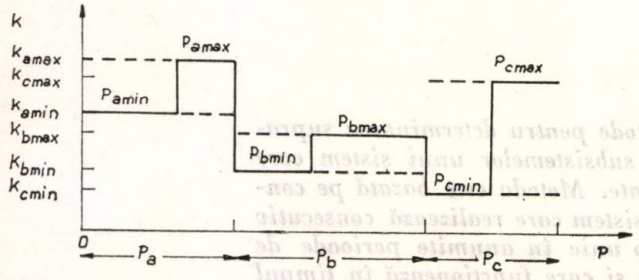


Fig. 1

Valorile-limită ale constantelor sînt $k_{a\,\min}$, $k_{a\,\max}$, $k_{b\,\min}$, $k_{b\,\max}$ şi $k_{c\,\min}$, $k_{c\,\max}$ şi probabilităţile sînt $P_{a\,\min}$, $P_{a\,\max}$, $P_{b\,\min}$, $P_{b\,\max}$ şi $P_{c\,\min}$, $P_{c\,\max}$.

Sistemul flexibil este capabil să realizeze consecutiv fiecare scop în condiţiile în care constantele incerte *k* ale scopurilor pot avea orice valori cuprinse între limitele lor maxime şi minime.

În exemplul considerat, sistemul poate funcţiona eficient între limitele $k_{c\,\min}$ şi $k_{a\,\max}$.

Metoda de optimizare a bilanţului de materiale sau de energie termică constă în aplicarea consecutivă a două modele, şi anume:

— un model pentru optimizarea bilanţului de materiale sau de energie termică în cazul cel mai favorabil de funcţionare a sistemului flexibil;

— un model pentru calculul variabilelor corespunzător tuturor combinaţiilor posibile ale constantelor incerte şi probabilităţilor acestora, folosind structura sistemului determinată anterior.

Metoda este bazată pe următoarele ipoteze:

— sistemul multifuncţional este constituit din subsisteme multifuncţionale, iar un subsistem multifuncţional este constituit din mai multe subsisteme cu scop unic, care sînt compatibile din punct de vedere constructiv şi operaţional;

— capacitatea subsistemului cu scop multiplu trebuie să fie mai mare sau cel puţin egală cu cea mai mare capacitate a subsistemului cu scop unic care intră în componenţa sa;

— structura sistemului flexibil este aceeaşi pentru toate cazurile de funcţionare care există între cazul cel mai favorabil şi cazul cel mai defavorabil şi, în consecinţă, constantele incerte pot fi exprimate prin valorile lor limită.

Metoda este o dezvoltare a unui model pentru optimizarea bilanţului de materiale al unui sistem cu scop multiplu [1, 2] şi a două metode pentru optimizarea bilanţului de materiale, respectiv de energie termică a sistemului cu scop unic în condiţii de incertitudine [3—6].

Într-o formă generală, primul model poate fi descris prin funcţia obiectiv:

$$F\,\text{opt}) = \text{opt}\left\{\sum_w P_w\left[\sum_u v_{uw}G_{uw}(x_{uw}/G_{uw})^{a_{uw}} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \sum_F v_F G_F (x_F/G_F)^{a_F}\right]\right\} \qquad (1)$$

şi restricţiile:

$$\sum_u x_{uw} = 0 \qquad (a)$$

$$\sum_u b_{uzw\,\min} x_{uw} \leqslant 0 \leqslant \sum_u b_{uzw\,\max} x_{uw} \qquad (b)$$

$$d_{kw\,\min} \leqslant x_{kw} \leqslant d_{kw\,\max} \qquad (c)$$

$$x_{r'w}/x_{s'w} = x_{r''w}/x_{s''w} \qquad (d)$$

$$x_F - x_{tw} \leqslant 0 \qquad (e)$$

Restricţiile (1 a—c) reprezintă bilanţul de materiale ale subsistemelor cu scop unic de prelucrare pentru fiecare component (specie) sau bilanţul de energie termică al subsistemelor cu scop unic de transfer termic. Restricţiile (1.b) sînt inegalităţi care includ valorile-limită (minime şi maxime) ale constantelor incerte.

Restricţiile (1. d) reprezintă identitatea compoziţiei fluxului de material sau calitatea fluxului de agent termic care poate fi distribuit la alt subsistem sau în afara sistemului.

Restricţiile (1. e) reprezintă dependenţa capacităţii volumetrice a subsistemului cu scop multiplu de prelucrare faţă de capacităţile subsistemelor cu scop unic componente sau dependenţa capacităţii subsistemului cu scop multiplu de transfer termic faţă de capacităţile subsistemelor cu scop unic constituente.

Modelul poate fi rezolvat prin folosirea algoritmilor bazaţi pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare, care se rezolvă succesiv cu un algoritm Simplex.

Prin rezolvarea modelului, restricţiile (1. d) se transformă în relaţii liniare.

Soluţia modelului permite obţinerea structurii optime a sistemului flexibil în cazul cel mai favorabil de funcţionare.

Cel de-al doilea model, bazat pe soluţia primului model, poate fi exprimat, într-o formă generală, prin:

$$F_h = \sum_w P_w\left\{\sum_u\left[v'_{uw}G_{uw}x_{uw}/G_{uw})^{a_{uw}}\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_F \left[v'_F G_F (x_F/G_F)^{a_F} + v''_F G_F (x_{F\,\max}/G_F)^{a_F}\right]\right\} \qquad (2)$$

$$\sum_u x_{uw} = 0 \qquad (a)$$

$$\sum_u b_{uzwh} x_{uw} = 0 \qquad (b)$$

$$x_{kw} = d_{kwh} \qquad (c)$$

$$x_{rw} = 0 \qquad (d)$$

$$x_{sw} = 0 \qquad (e)$$

Funcţia obiectiv modificată (2) şi restricţiile (2. a — e) constituie sisteme de n ecuaţii cu n necunoscute.

Prin rezolvarea sistemelor de ecuaţii (2. a — e) corespunzător tuturor combinaţiilor posibile ale valorilor constantelor incerte pot fi determinate valorile variabilelor modelului. Pe baza acestora pot fi selectate valorile limită ale variabilelor şi se poate determina o funcţie obiectiv medie:

$$F_{av} = \sum_h P_h F_h \qquad (3)$$

Valorile-limită ale variabilelor sînt folosite pentru calculul capacităţilor subsistemelor sistemului flexibil.

Valoarea funcţiei obiectiv medie F_{av} se foloseşte pentru evaluarea performanţei economice a sistemului flexibil.

Concluzii

Metoda de analiză a sistemului tehnologic flexibil şi conceptul pe care aceasta se bazează prezintă următoarele particularităţi:

— nu sînt modificate scopurile sistemului flexibil, acesta fiind considerat un sistem cu scop multiplu în condiţii de incertitudine a fiecărui scop, iar sistemul cu scop multiplu fiind considerat un sistem care realizează succesiv scopurile mai multor sisteme cu scop unic;

— rezolvarea problemei în două etape asigură o precizie ridicată şi un timp relativ scurt de calcul, deoarece după prima etapă modelul matematic cu grade de libertate devine un sistem de n ecuaţii cu n necunoscute, care poate fi rezolvat cu ajutorul programelor folosite curent, pentru un număr mare de variante, corespunzător combinaţiilor posibile ale valorilor constantelor incerte;

— alegerea ca bază de modelare a cazului cel mai favorabil de funcţionare are avantajul eliminării unor analize inutile (atunci cînd eficienţa sistemului este necorespunzătoare), precum şi al identificării constantelor care trebuie îmbunătăţite;

— permite obţinerea unor valori ale funcţiei obiectiv şi ale variabilelor corespunzător funcţionării reale a sistemului tehnologic flexibil, prin luarea în considerare a tuturor cazurilor existente între cazul cel mai favorabil şi cazul cel mai defavorabil şi a tuturor combinaţiilor posibile ale valorilor constantelor incerte pentru toate scopurile;

— asigură o supradimensionare minimă a capacităţilor subsistemelor, soluţia fiind un compromis al soluţiilor optime obţinute în cazul cînd în locul sistemului flexibil ar fi realizate sisteme cu scop unic funcţionînd independent;

— permite elaborarea unor programe de generare automată a funcţiei obiectiv şi a restricţiilor modelelor, în principal, deoarece fiecare constantă este asociată cu o anumită variabilă, iar fiecare variabilă este asociată cu o anumită relaţie.

Notaţii

a_u, a_F — coeficientul de ridicare la scară a produsului $v_u G_u$, respectiv $v_F G_F$;

b_{uz} — constante reprezentînd fracţii de transformare şi/sau separare a cantităţilor de component în subsistemul cu scop unic, la o trecere, rapoarte ale cantităţilor de component care intră în subsistemele cu scop unic sau entalpii ale agenţilor termici;

d_k — constante reprezentînd cantităţi impuse de component care intră sau ies din subsistemele cu scop unic, capacităţi impuse ale subsistemelor cu scop unic, cantităţi impuse ale agenţilor termici sau ale cantităţilor de căldură;

F — funcţia obiectiv modificată $F(\text{opt})$;

F_{av} — funcţia obiectiv medie;

$F(\text{opt})$ — beneficiul maxim sau suma minimă a cheltuielilor de operare a sistemului tehnologic flexibil în cazul cel mai favorabil;

G_u, G_F — cantităţi de referinţă ale subsistemelor cu scop unic, respectiv cu scop multiplu;

P — probabilităţi;

v_u, v_F — costuri ale cantităţilor de referinţă G_u, respectiv G_F;

v'_u, v'_F — costuri ale cantităţilor de referinţă G_u, respectiv G_F, fără costurile de amortizare ale echipamentelor;

v''_F — costuri ale amortizărilor echipamentelor cantităţilor de referinţă G_F;

x_F — necunoscute reprezentînd capacităţi volumetrice ale subsistemelor de prelucrare cu scop multiplu sau capacităţi de transfer termic ale subsistemelor de transfer termic cu scop multiplu;

x_r, x_s — necunoscute care au valoarea zero prin transformarea restricţiilor (1. d) în ecuaţii liniare;

x_t — necunoscute reprezentînd capacităţi volumetrice ale subsistemelor de prelucrare cu scop unic sau capacităţi de transfer termic ale subsistemelor de transfer termic cu scop unic;

x_u, x_k — necunoscute reprezentînd cantităţi de component, cantităţi de căldură, capacităţi ale subsistemelor de prelucrare cu scop unic sau capacităţi de transfer termic ale subsistemelor de transfer termic cu scop unic;

$x_{r'}, x_{s'}, x_{r''}, x_{s''}$, — necunoscute reprezentînd cantităţi de component sau de energie termică ale fluxurilor care pot fi distribuite la alte subsisteme cu scop unic sau în exteriorul sistemului.

Indicii h, min, max şi w se referă la o combinaţie posibilă a valorilor constantelor incerte, respectiv la valoarea minimă a constantei, valoarea maximă a constantei şi scopul subsistemului cu scop unic.

Bibliografie

1. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Multipurpose Chemical System", in: Lainiotis, D. C. şi Tzannes, N. S., ed. Applications of Information and Control Systems, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 1980, p. 433.
2. BADEA, L., Rev. Chim., (Bucureşti) 33, nr. 3, 1982, p. 249.
3. BADEA, L., Advances in Modelling & Simulation, AMSE Press, 1, nr. 3, 1984, p. 51.
4. BADEA, L., Modelling, Simulation & Control, B, AMSE Press, 5, nr. 1, 1985, p. 1.
5. BADEA, L. şi CUTCUTACHE, A., „Heat Energy Balances under Conditions of Risk and Uncertainty", lucrare prezentată la „3rd International Congress Computers and Chemical Engineering", Paris, 1983.
6. BADEA, L. şi CUTCUTACHE, A. „Modelling of Heat Balances under Conditions of Risk and Uncertainty. An Application", lucrare prezentată la „8th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation (CHISA' 84), Praga, R. S. Cehoslovacă, 1984.

Intrat în redacţie: 8.VII.1986

VASILE MARINOIU
NICOLAE PARASCHIV
CRISTIAN PĂTRĂȘCIOIU

Conducerea cu calculatorul a procesului de separare a propenei

C.Z.: 681.3:547.313

Lucrarea prezintă experiența efectuată privind conducerea cu calculatorul a unui proces de separare a propenei. Rezultatele obținute au confirmat structura sistemului automat dezvoltat de autori, evidențiind, în același timp, o importantă reducere a energiei termice consumate.

The paper presents an experience regarding the computer control of a propene separation process. The results obtained have confirmed the structure of the automatic system worked out by the authors underlining at the same time an important reduction of the thermal energy used.

В работе представлен опыт по управлению с помощью калькулятора процессом разделения пропена. Полученные результаты подтверждают структуру развитой авторами автоматической системы, выявляя в то же время существенное сокращение расхода термической энергии.

Sistemele automate evoluate constituie una dintre căile eficace de economisire a energiei și materiilor prime. Deoarece procesele de fracționare sînt mari consumatoare de energie, ele prezintă un interes aparte din punctul de vedere al creării unor sisteme de conducere automată, care să contribuie direct la îmbunătățirea performanțelor tehnico-economice ale acestora [7].

Colectivul de automatizare a proceselor petrochimice din Institutul de Petrol și Gaze a dezvoltat și experimentat un sistem de conducere automat evoluat pentru un proces de separare a propenei din cadrul instalației de concentrare și separare a gazelor de la cracarea catalitică a unui combinat petrochimic. Sistemul de conducere automată evoluat și experimentat de autori constituie o premieră națională în acest domeniu.

Investigațiile efectuate au constituit o încercare de a opera coloana mai strîns, astfel încît în condițiile variațiilor continue ale debitului alimentării, în domeniul 0—60%, să se modifice comenzile, refluxul L și debitul din bază B, astfel încît concentrația propenei în distilat să fie menținută la 90%, iar funcția de performanță să ia valoarea optimă; s-a studiat funcționalitatea structurii sistemului automat evoluat, dezvoltat de colectiv; s-a urmărit testarea fiabilității minicalculatorului M-18 utilizat drept calculator de proces și a interfeței de proces construită de colectiv; s-a urmărit acumularea de experiență practică, privind aplicarea în industrie a unor sisteme automate evoluate, cu performanțe tehnico-economice superioare.

În figura 1, este prezentată principial structura coloanei de separare a propenei, împreună cu sistemele de reglare automată (SRA) de bază. Debitul alimentării acestei coloane a prezentat, în perioada de efectuare a experimentului, fluctuații permanente în domeniul 0—60%. Ilustrativă în

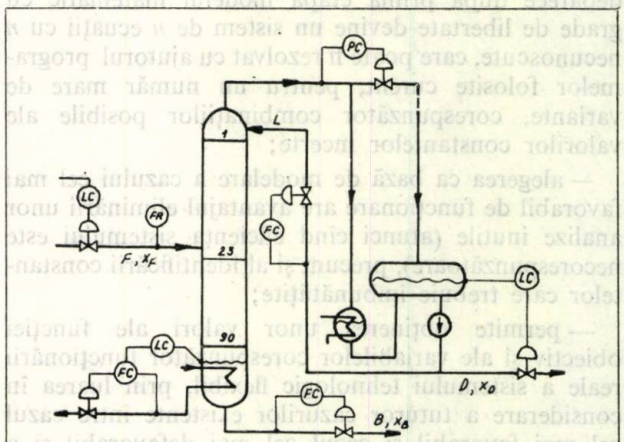


Fig. 1. Structura coloanei de separare a propenei împreună cu SRA de bază.

acest sens este secvența de diagramă din figura 2, care redă evoluția debitului alimentării de-a lungul a 14 h.

Produsul principal separat de coloană este propena de chimizare, pentru care este fixată condiția de calitate 90% C_3H_6.

Dr. ing. VASILE MARINOIU, ing. NICOLAE PARASCHIV și ing. CRISTIAN PĂTRĂȘCIOIU, Institutul de Petrol și Gaze-Ploiești. Facultatea de Utilaje și Tehnologie Petrolieră.

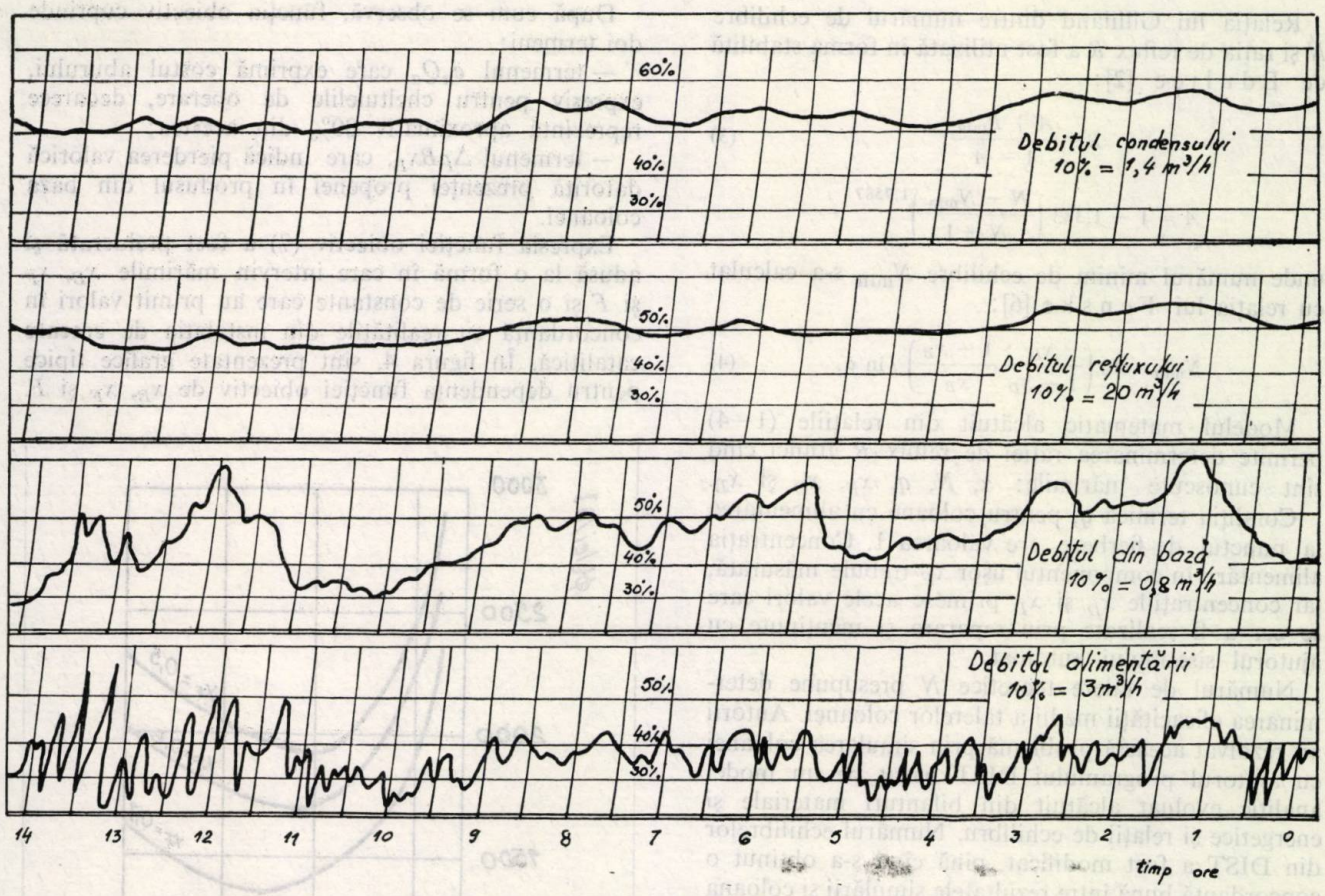


Fig. 2. Evoluţia debitelor alimentării, produsului din bază, refluxului şi condensului de-a lungul a 14 h.

1. Structura sistemului automat experimentat

În figura 3, este prezentată structura sistemului automat experimentat. Minicalculatorul M-18 primeşte semnalele de la traductorul de debit FT şi cromatograful de proces AT şi, pe baza modelului matematic elaborat, generează comenzile L şi B care constituie prescrieri pentru cele două sisteme de reglare automată (SRA).

Din punct de vedere structural, algoritmul de conducere este organizat pe două nivele:

— reglarea după perturbaţie, astfel încît să se menţină calitatea distilatului la 90% C_3H_6;

— conducerea optimală, adică stabilirea concentraţiei de propenă în baza coloanei, astfel încît suma dintre cheltuielile de operare şi pierderea valorică de propenă să fie minimă.

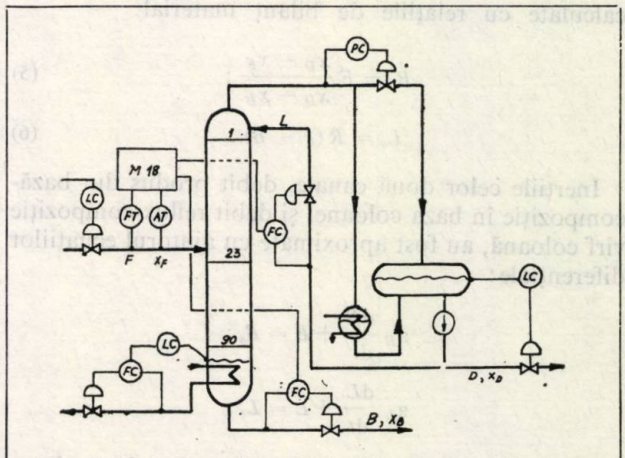


Fig. 3. Structura sistemului automat experimentat.

2. Modelul matematic pentru reglarea după perturbaţie

Modelul matematic utilizat este simplificat, de tipul intrare-ieşire, fiind alcătuit din relaţiile Gilliland, Eduljee, Fenske şi Underwood, la care s-au adăugat cele de bilanţ material şi de dinamică a canalelor. Coloana de separare a propenei pe care s-a efectuat experimentul face parte din categoria celor pentru care alimentarea este un amestec „aproape binar", şi anume, un amestec de propenă—propan, obţinut de la coloanele de fracţionare anterioare.

Relaţiile enumerate au fost utilizate în algoritmul de calcul în ordinea expusă în continuare.

Cu ajutorul relaţiilor Underwood, s-a determinat raţia minimă de reflux R_{min} [8]:

$$\frac{\alpha x_F}{\alpha - \theta} + \frac{1 - x_F}{1 - \theta} = 1 - q; \quad (1)$$

$$\frac{\alpha x_D}{\alpha - \theta} + \frac{1 - x_D}{1 - \theta} = 1 + R_{min}. \quad (2)$$

Relaţia lui Gilliland dintre numărul de echilibre N şi raţia de reflux R a fost utilizată în forma stabilită de Eduljee [2]:

$$R = \frac{A + R_{min}}{1 - A}; \quad (3)$$

$$A = 1 - 1{,}333 \left(\frac{N - N_{min}}{N + 1} \right)^{1{,}7587},$$

unde numărul minim de echilibre N_{min} s-a calculat cu relaţia lui Fenske [6]:

$$N_{min} = \ln \left(\frac{x_D}{1 - x_D} \frac{1 - x_B}{x_B} \right) / \ln \alpha. \quad (4)$$

Modelul matematic alcătuit din relaţiile (1—4) permite determinarea raţiei de reflux R atunci cînd sînt cunoscute mărimile: α, N, q, x_F, x_D şi x_B.

Condiţia termică q, pentru coloane cu alimentarea la punctul de fierbere, are valoarea 1. Concentraţia alimentării în componentul uşor x_F trebuie măsurată, iar concentraţiile x_D şi x_B primesc acele valori care se cer a fi realizate prin separare şi menţinute cu ajutorul sistemului automat.

Numărul de talere teoretice N presupune determinarea eficacităţii medii a talerelor coloanei. Autorii au rezolvat această problemă prin simularea coloanei cu ajutorul programului DIST bazat pe un model analitic evoluat alcătuit din bilanţuri materiale şi energetice şi relaţii de echilibru. Numărul echilibrelor din DIST a fost modificat, pînă cînd s-a obţinut o concordanţă bună între rezultatele simulării şi coloana industrială.

Valorile celor două comenzi în regim staţionar, debitele produsului din bază şi refluxului, au fost calculate cu relaţiile de bilanţ material:

$$B_s = F \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B}; \quad (5)$$

$$L_s = R(F - B). \quad (6)$$

Inerţiile celor două canale, debit produs din bază-compoziţie în baza coloanei şi debit reflux-compoziţie vîrf coloană, au fost aproximate cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale:

$$a_B \frac{dB}{dt} + B = B_s;$$

$$a_L \frac{dL}{dt} + L = L_s,$$

unde constantele de timp a_B şi a_L au fost determinate pe baza studiilor anterioare ale dinamicii coloanei şi corectate pe parcursul desfăşurării experimentului.

3. Modelul matematic pentru conducerea optimală

La baza acestuia se află funcţia obiectiv:

$$\Phi = c_a Q_a + \Delta p B x_B \quad (7)$$

unde:

Q_a este debitul de abur;
c_a — costul aburului;
Δ_p — diferenţa dintre preţurile distilatului (propenă) şi produsul din bază (propan).

După cum se observă, funcţia obiectiv cuprinde doi termeni:

— termenul $c_a Q_a$ care exprimă costul aburului, expresiv pentru cheltuielile de operare, deoarece reprezintă aproximativ 80% din acestea;

— termenul $\Delta p B x_B$, care indică pierderea valorică datorită prezenţei propenei în produsul din baza coloanei.

Expresia funcţiei obiectiv (7) a fost prelucrată şi adusă la o formă în care intervin mărimile x_B, x_F şi F şi o serie de constante care au primit valori în concordanţă cu realităţile din instalaţia de cracare catalitică. În figura 4, sînt prezentate grafice tipice pentru dependenţa funcţiei obiectiv de x_B, x_F şi F.

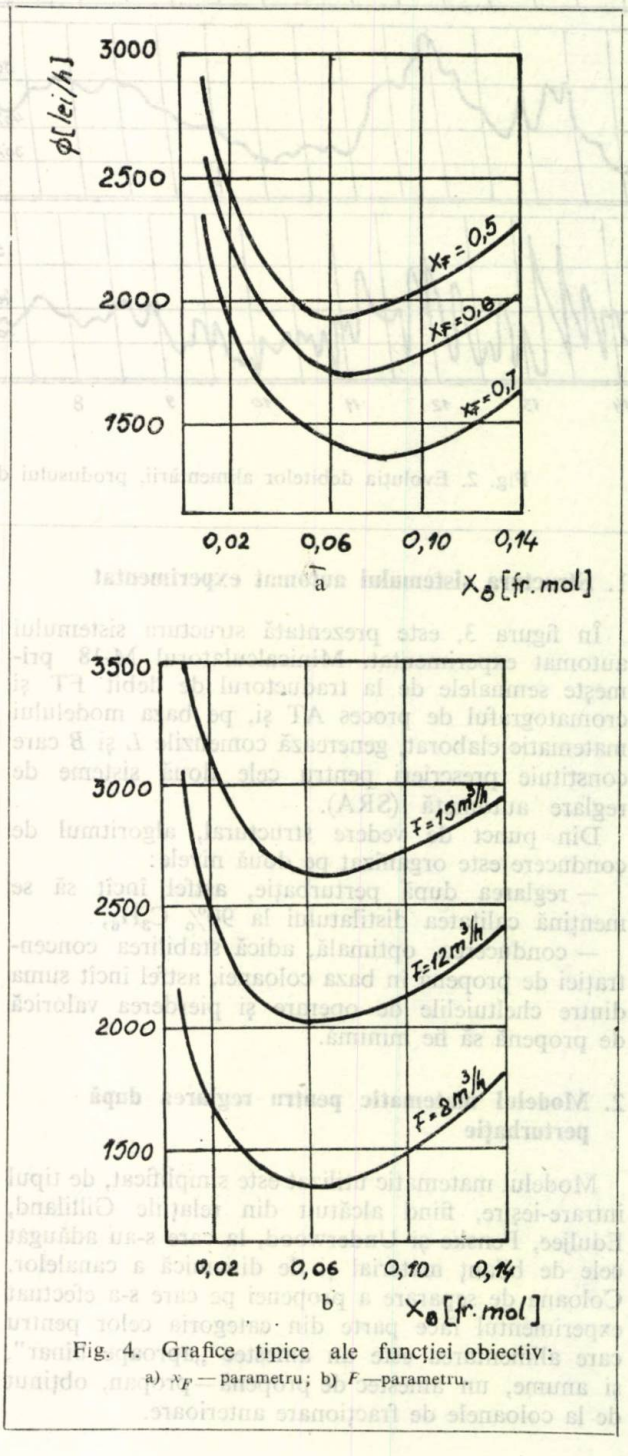


Fig. 4. Grafice tipice ale funcţiei obiectiv:
a) x_F — parametru; b) F — parametru.

Din punctul de vedere al funcţiei obiectiv şi, deci, al nivelului de conducere optimală, concentraţia propenei x_B în baza coloanei constituie variabila independentă, comanda, în timp ce compoziţia x_F şi debitul alimentării F prezintă perturbaţii.

Graficele din figura 4 indică:

— modificarea perturbaţiei x_F influenţează atît valoarea funcţiei obiectiv, cît şi valoarea comenzii optimale $\hat{x}_B$;

— valoarea comenzii optimale $\hat{x}_B$ nu se modifică la variaţia debitului alimentării F;

— modificarea specificaţiilor de calitate şi a preţurilor produselor influenţează direct valorile funcţiei obiectiv şi ale comenzii optimale $\hat{x}_B$.

În ansamblu, graficele din figura 4 arată efectiv ceea ce se cunoaşte: recuperări înaintate ale propenei implică cheltuieli mari de operare şi pierderi mici de produs mai valoros. Funcţia obiectiv şi graficul său permit, însă, determinarea acelei concentraţii $\hat{x}_B$ de propenă în bază, pentru care suma celor doi fermeni este minimă.

4. Echipamentul utilizat

În vederea implementării soluţiei evoluate de conducere automată, s-a utilizat sistemul M-18-ITF-80, compus din microcalculatorul M-18 fabricat în ţară şi interfaţa acestuia cu procesul, proiectată şi realizată de un colectiv din care au făcut parte şi autorii (fig. 5).

Din punct de vedere funcţional şi constructiv, microcalculatorul M-18 are la bază o magistrală comună, multiplexată în timp, la care sînt conectate module MASTER şi SLAVE [5]. În construcţia sa, este prevăzută posibilitatea cuplării ulterioare a unor module SLAVE, existînd în acest sens o extensie a magistralei.

Dintre modulele MASTER, cel mai reprezentativ este unitatea centrală de prelucrare UCP, realizată în jurul microprocesorului INTEL 8080A [1, 3], modulele SLAVE fiind reprezentate de blocurile de memorie RAM şi EPROM, precum şi de echipamentele periferice de intrare şi ieşire.

Dialogul între operator şi sistem este realizat prin intermediul unei console seriale.

Din punctul de vedere al resurselor SOFTWARE, microcalculatorul este dotat cu un compilator al limbajului de asamblare şi un interpretor BASIC. Programele aferente aplicaţiei prezentate au fost scrise în limbajul de asamblare specific microprocesorului INTEL 8080.

La elaborarea sistemului de interfaţă ITF-80, s-au avut în vedere particularităţile celor două elemente ce urmează a se cupla, procesul şi calculatorul, şi anume [4]:

— constante mari de timp al procesului;

— existenţa aparaturii de automatizare cu semnale aparţinînd unui domeniu unificat;

— posibilitatea cuplării la calculator a unor module SLAVE suplimentare;

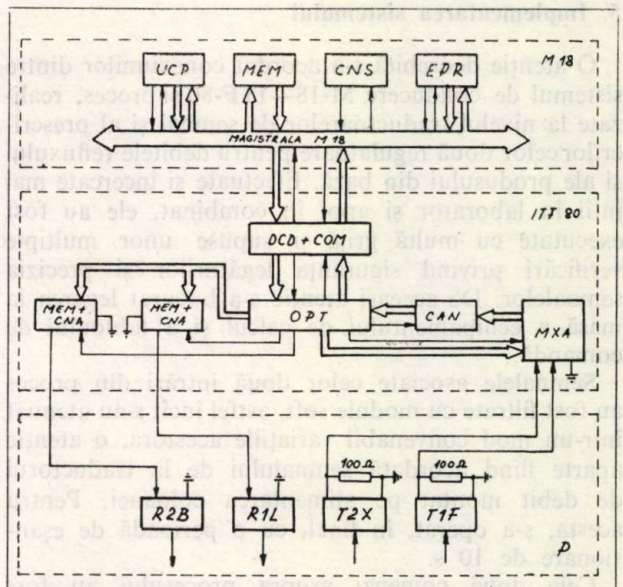


Fig. 5. Structura echipamentului şi conectarea sa la proces:
M 18 — microcalculatorul M-18; UCP — unitatea centrală de prelucrare; CNS — consolă; MEM — memorie RAM şi EPROM; EPR — periferia intrare/ieşire; — ITF-80 — interfaţa proces-calculator; DCD + COM — circuite pentru decodificare şi comandă; OPT-blocuri de cuplare optică; MXA — multiplexor analogic; CAN — convertor ananalog-numeric; MEM + CNA — memorii şi convertor numeric-analogic; P — proces; TIF — traductor de debit; T2X — traductor de concentraţie; R1L, R2B — regulatoare asociate SRA — D pentru reflux şi debit din bază.

— existenţa unei magistrale comune şi structura modulară a calculatorului.

Sistemul de interfaţă realizat prezintă caracteristicile din tabelul 1. În conformitate cu performanţele

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SISTEMULUI ITF-80

Număr intrări analogice	64
Domeniu semnale analogice	1—5 V
Număr ieşiri analogice	6
Domeniu semnale analogice	1—5 V
Număr intrări numerice	64
Rezoluţie CAN şi CNA	8 bit
Eroarea în achiziţia datelor şi distribuţia comenzilor	± 20 mV (± 0,4%)
Tip cuplare ITF-80—M-18	optic

menţionate în acest tabel, sistemului M-18—ITF-80 i se pot încredinţa următoarele sarcini:

— achiziţie de date şi supravegherea procesului;

— conducerea automată, şi, la un stadiu superior, optimizarea procesului;

— alte aplicaţii curente dorite de utilizator (bilanţuri de căldură pe regenerator şi coloana principală, calculul unor compoziţii etc.).

5. Implementarea sistemului

O atenţie deosebită s-a acordat conexiunilor dintre sistemul de conducere M-18 — ITF-80 şi proces, realizate la nivelul traductoarelor de semnal şi al prescrierilor celor două regulatoare pentru debitele refluxului şi ale produsului din bază. Efectuate şi încercate mai întîi în laborator şi apoi în combinat, ele au fost executate cu multă grijă şi supuse unor multiple verificări privind siguranţa legăturilor şi precizia semnalelor. De aceeaşi atenţie s-a bucurat legarea la masă a echipamentului de calcul şi a tabloului de comandă.

Semnalele asociate celor două intrări din proces au fost filtrate cu module soft, astfel încît s-au atenuat într-un mod convenabil variaţiile acestora, o atenţie aparte fiind acordată semnalului de la traductorul de debit montat pe alimentarea coloanei. Pentru acesta, s-a operat, în final, cu o perioadă de eşanţionare de 10 s.

Cele două comenzi asupra procesului au fost supuse unor restricţii de minim şi maxim. Datorită influenţei sale asupra separării şi datorită problemelor practice ridicate de vehicularea debitelor mari de reflux, restricţiile minimă şi maximă ale acestuia au necesitat o grijă specială. La aceste elemente tehnice, s-au adăugat cele de ordin psihologic ale operatorilor care au tratat întotdeauna refluxul acestei coloane cu multă „consideraţie". Din aceste cauze, restricţiile asupra refluxului au fost astfel fixate încît, pentru început, să fie cît mai aproape de cele convenţionale, cu care au fost obişnuiţi operatorii, treptat însă fiind lărgite astfel încît să dea posibilitate sistemului să-şi prezinte performanţele.

6. Rezultate obţinute

După cîteva încercări preliminare, în care au fost ajustate unele constante, dintre care cele de timp au ocupat un loc aparte, calculatorul M-18 a condus efectiv coloana, cuplat on-line, timp de 8 zile, continuu.

În figura 2, este prezentată o secvenţă cu o durată de 12 h din înregistrările debitelor alimentării, produsului din bază, refluxului şi condensului. De asemenea, în tabelul 2, se prezintă concentraţiile produselor separate, în decursul a 24 h, din funcţionarea sistemului automat experimentat.

Tabelul 2

VALORILE CONCENTRAŢIILOR ÎN DECURSUL A 24 h

x_F, %	x_B, %	x_D, %
56,1	4	90,7
58,2	2	91,5
52,8	4,5	90,5

În ansamblu, rezultatele experimentului au validat premisele efectuării acestuia.

S-a reuşit o operare mai strînsă a coloanei concretizată în menţinerea concentraţiei propilenei în distilat la valoarea de 90,5 ± 1%. Plaja de variaţie a concentraţiei propilenei în distilat este net inferioară celei realizate prin operarea manuală a procesului de fracţionare. Acest rezultat s-a datorat realizării în permanenţă a bilanţului material pe întreaga coloană şi a unei dinamici corespunzătoare a comenzilor, fapt imposibil de efectuat în operarea manuală, în condiţiile unor variaţii importante a factorilor perturbatori, aşa după cum rezultă din figura 2.

Operarea coloanei cu ajutorul calculatorului de proces a condus la economii energetice, concretizate prin micşorarea consumului de abur cu circa 0,7 t/h. Aceasta a fost posibilă prin operarea coloanei la debite de reflux mai mici decît cele realizate în operarea manuală, prin strînsa corelare a raţiei şi debitului de reflux cu x_F şi F.

Rezultatele experimentului au demonstrat funcţionalitatea sistemului automat de reglare dezvoltat de colectiv.

Rezultatele experimentului au mărit încrederea în sistemul testat, fapt pentru care s-a solicitat dezvoltarea sistemului prin aplicarea lui şi implementarea unor noi sisteme automate la un tren de trei coloane din cadrul instalaţiei.

Cu ajutorul sistemului de interfaţă pentru proces ITF-80 proiectat şi construit, s-a obţinut un echipament destinat conducerii proceselor, sistem M-18 — ITF-80, care s-a dovedit corespunzător atît din punctul de vedere al fiabilităţii, cît şi al preciziei.

Notaţii

A — parametru în ecuaţia Gilliland-Eduljee
a — constantă de timp
B — debitul produsului de bază
c — preţul aburului
F — debitul alimentării
L — debitul de reflux
N — numărul de echilibrare
Δp — diferenţa dintre preţurile produselor separate
Q — debitul de abur
R — raţia de reflux
x — concentraţie
q — condiţia termică a alimentării
t — timpul
α — volatilitate relativă
$\varnothing$ — funcţia obiectiv
θ — parametru în ecuaţia Underwood

Indici inferiori

B — bază
D — distilat
F — alimentare
min — minim
s — staţionar.

Bibliografie

1. DANCEA, I., „Microprocesoare, arhitectură internă, programare aplicaţii". Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
2. EDULJEE, W. E., Hydroc. Proc., **54**, nr. 9, 1975, p. 120.
3. LUPU, C., ş. a., „Microprocesoare, aplicaţii", Ed. Militară, Bucureşti, 1982.
4. PARASCHIV, N., ş. a., Buletin I.P.G. Ploieşti, **36**, nr. 1, 1984. p. 35.
5. PETRESCU, A., ş. a., „Microcalculatoarele FELIX M 18, M 18 B, M 118". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
6. ROBU, I. V., „Distilare — fracţionare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
7. SHINSKEY, G. F., „Energy Conservation through Control", Ed. Academic Press, New York. 1978.
8. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. şi SORESCU, G., „Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.

Intrat în redacţie: 16.IX.1985

MIHAI MIHAELA
OCTAVIAN FLOAREA

Viteza optimă a fluidelor în conductele industriale

C.Z.: 531.76: 621.643.2

Creşterea concomitentă a costurilor conductei, a pieselor de legătură, a armăturilor şi a energiei electrice menţine valoarea vitezelor optime ale fluidelor în limitele vitezelor recomandate de experienţa practică. Se analizează influenţa proprietăţilor fizice ale fluidelor, a amortizării anuale şi a costului unitar al energiei de transport asupra vitezei, respectiv, diametrului optim al conductelor. Se recomandă diversificarea gamei de diametre standardizate în domeniul 100—300 mm şi analiza anuală a gradului de uzură al pereţilor conductei, pentru a obţine importante economii ale energiei de transport.

The simultaneous price growth of the pipe, of the joint pieces, of the metal fittings and of the electric power maintains the optimal rates of the fluids within the rate range assessed by the routine. The work analyses the influence of the physical properties of the fluids, of the annual depreciation and of the transportation unitary cost on the optimal rate and diameter of the pipes. The work suggests the diversification of the diameter range of 100—300 mm and the annual analysis of the wear rate of the pipe walls, in order to obtain important savings of the transportation energy.

Одновременное увеличение стоймости трубопровода, арматуры и электроэнергии ведет к сохранению величины оптимальных скоростей флюидов в пределах скоростей, рекомендуемых практическим опытом. Анализируется влияние физических свойств флюидов, годовой амортизации и стоймости энергии транспорта на скорость, соответственно оптимальный диаметр трубопроводов. Рекомендуется расширение ассортимента стандардизованных диаметров в области 100—300 мм и ежегодный анализ степени износа стен трубопровода, для того чтобы получить существенную экономию энергии транспорта.

Noile costuri de investiţie şi exploatare, cauzate de crizele de materii prime şi energetică, constituie elementele de noutate pe care le aduce această lucrare în calculul vitezei optime a fluidelor.

La un debit dat, viteza fluidului este o problemă nedeterminată, deoarece se dispune de o singură relaţie $\left(w = \frac{4\,G_v}{\pi\,D^2}\right)$ cu două necunoscute (w şi D). Rezolvarea se face prin adoptarea unui criteriu de selecţie, de obicei de natură economică, a cărui expresie matematică se optimizează. În acest caz, criteriul economic este costul total anual, raportat la metru liniar de conductă, iar minimul relaţiei rezultate din explicitatea componentelor costurilor în funcţie de diametrul conductei reprezintă soluţia problemei.

Costul total este alcătuit în principal din participarea anuală a costului investiţiei exprimat prin amortizare şi a costului operării.

Costul investiţiei cuprinde costul tubulaturii, al pieselor de legătură şi al armăturilor. Costurile de catalog ale metrului liniar de conductă funcţie de diametru se corelează prin relaţii de tipul: $C = a\,D^b$ [1, 2]. În tabelul 1 sînt prezentate valorile constantelor a şi b pentru materiale de confecţie utilizate preponderent în industria chimică.

Costul metrului liniar de conductă emailată sau cauciucată include costul operaţiilor pregătitoare, al transportului dus—întors la uzina care realizează protejarea anticorosivă şi al ambalajului special pentru păstrarea calităţii produsului în timpul transportului şi al depozitării.

Coeficienţii prezentaţi în tabelul 1 corelează costul conductelor cu diametrul cuprins între 50 si 300 mm.

Tabelul 1

Nr. crt.	Material utilizat	a	b
1	Oţel carbon	1 778	1,28
2	Oţel înalt-aliat	11 220	1,07
3	Oţel emailat sau cauciucat	24 000	1,00

Valorile constantelor a şi b s-au determinat prin corelarea preturilor practicate în institutele de proiectări la nivelul anului 1985.

Dr. ing. MIHAELA MIHAI şi prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA
Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

Nr. crt.	Material utilizat	Cot 90°		Reducții		Flanșe		Armături		R
		n	d, %	n	d, %	n	d, %	n	d, %	
1	Oțel carbon	0,5	156	0,3	108	0,2	80	0,1	756	11,00
2	Oțel înalt-aliat	0,5	70	0,3	29	0,2	46	0,1	150	2,95
3	Oțelul emailat sau cauciucat	0,5	120	0,3	24	0,2	130	0,1	114	3,88

Tabelul 3

Nr. crt.	Material utilizat	Cot 90°		Reducții		Flanșe		Armături		R
		n	d, %	n	d, %	n	d, %	n	d, %	
1	Oțel carbon	0,1	30	0,1	34	0,1	36	0,03	252	3,52
2	Oțel înalt-aliat	0,1	15	0,1	10	0,1	25	0,03	50	1,00
3	Oțel emailat sau cauciucat	0,1	24	0,1	18	0,1	65	0,03	38	1,35

diametre utilizate preferențial în transportul industrial al fluidelor.

Costul pieselor de legătură, al fitingurilor și al armăturilor aferente unui metru liniar de conductă se exprimă prin raportul acestuia la costul metrului liniar de conductă, raport care se notează cu R. În tabelele 2 și 3 sînt prezentate pentru conducte scurte, respectiv lungi, valorile raportului R funcție de materialul din care se confecționează conducta.

În tabelele 2 și 3 mărimea d are următoarea semnificație:

$$d = \frac{C_{aux} \cdot n}{C} \cdot 100$$

C_{aux} este costul unitar al piesei de legătură sau al armăturii;

n — numărul de bucăți pe metru liniar de conductă al pieselor de legătură, respectiv armături.

Reducerea valorii raportului R pentru oțel înalt aliat și cauciucat sau emailat se datorește, în principal, costului ridicat al metrului liniar de conductă, dar și faptului că în cadrul pieselor de legătură și al armăturilor numai suprafețele în contact cu fluidul corosiv sînt executate din aceste materiale.

Costul operării este reprezentat de costul energiei de pompare, care se calculează cu relația:

$$COP = G_v \frac{\Delta p}{\eta_T} H c_{en} \qquad (1)$$

Pierderea de presiune pe metrul liniar de conductă se explicitează funcție de diametru, prin coeficientul de frecare și viteză. Coeficientul de frecare se calculează astfel:

$$\begin{aligned} &\text{— pentru regim laminar} = 64/\mathrm{Re} && \text{a)} \\ &\text{— pentru regim turbulent} = 10^{-2}\ (k/D)^{0,314} && \text{b)} \end{aligned} \qquad (2)$$

$k = 1,5$ pentru conducte cu pereți cu suprafață netedă sau conducte noi;

$k = 5,0$ pentru conducte cu pereți cu suprafață rugoasă sau conducte vechi.

În regim turbulent, formula (2, b) s-a ales în urma analizei comparative cu rezultatele formulelor prezentate în literatură (1). S-a dovedit că formula (2, b) descrie cel mai corect procesul real în intervalul de variație a criteriului Reynolds cuprins între 10 000 și 100 000 pentru conducte cu rugozitate medie (0,15—0,5 mm), conducte utilizate industrial. Deși, pentru diametru constant, coeficientul de frecare indicat de formula (2, b) nu variază în domeniul studiat pentru criteriul Reynolds, abaterile față de indicațiile diagramei λ — Re se mențin între +10% și —30%, pentru conducte cu rugozitate mică, și +17% și —4% pentru conducte cu rugozitate medie. Formulele de tipul: $\lambda = 5 \cdot 10^{-3} + \frac{0,5}{\mathrm{Re}^{0,32}}$, $\lambda = \frac{0,184}{\mathrm{Re}^{0,2}}$, $\lambda = \frac{0,3164}{\mathrm{Re}^{0,5}}$ și $\lambda = 0,032 + \frac{0,221}{\mathrm{Re}^{0,237}}$, deși dau valori foarte apropiate, corelează rezultatele experimentale numai pentru conducte cu pereți netezi, iar formula $\lambda = \frac{0,16}{\mathrm{Re}^{0,16}}$ nu descrie dependența de rugozitate a coeficientului de frecare, și din această cauză abaterile față de procesul real în conducte cu rugozitate medie ajung pînă la 50%. Formula se poate aplica cu abateri mici, sub 10%, pentru conducte cu rugozitate mică.

Costul operării, pentru regim laminar de curgere după explicitarea diametrului, devine:

$$COP = \frac{128}{\pi} 10^{-3} \frac{c_{en}\, H}{\eta_T} \frac{(1 + F)\, G_v^2 \eta}{D^4}, \qquad (3)$$

iar pentru regim turbulent:

$$COP = 8,1 \cdot 10^{-6} \frac{c_{en}\, H}{\eta_T} \frac{k^{0,314}\,(1 + F)\,\rho}{D^{5,314}} G_v^3 \qquad (4)$$

Rezultatul problemei, diametrul, respectiv viteza optimă a fluidului, se obține prin minimizarea următoarei funcții obiectiv:

$$CT = aD^b (1 + R) R_{am} + \frac{128}{\pi} 10^{-3} \frac{c_{en} \cdot H}{\eta_T} \frac{(1 + F)\, G_v^2 \eta}{D^4} \qquad (5)$$

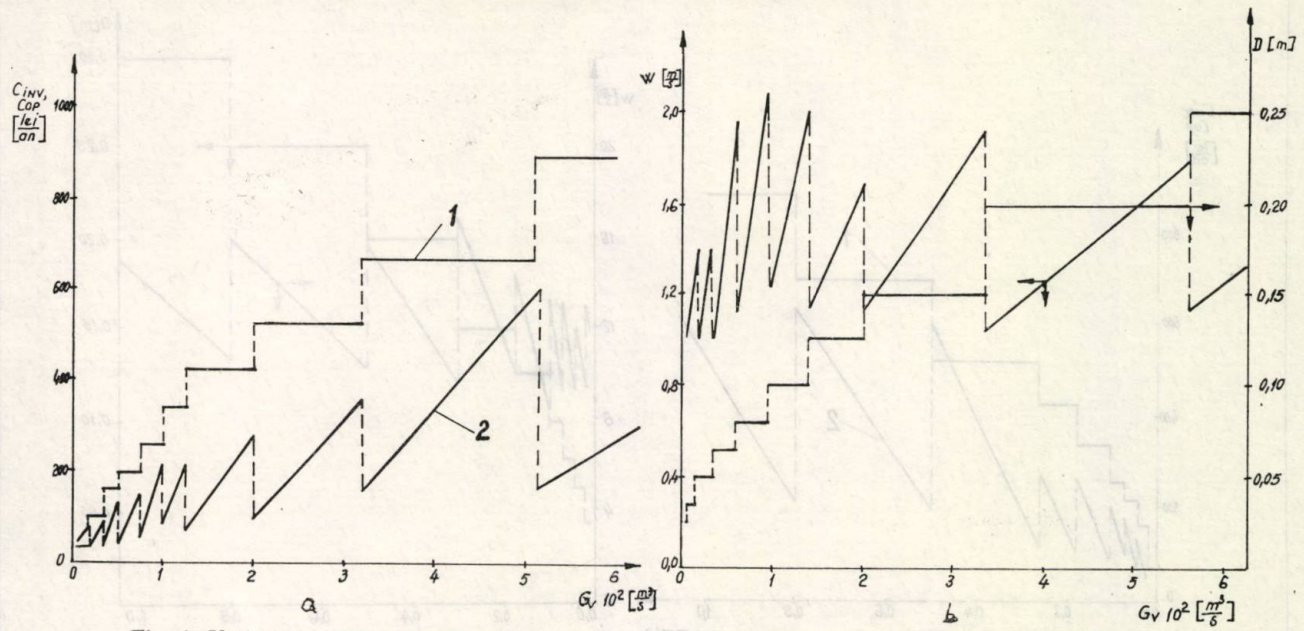


Fig. 1. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte scurte de oțel carbon: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

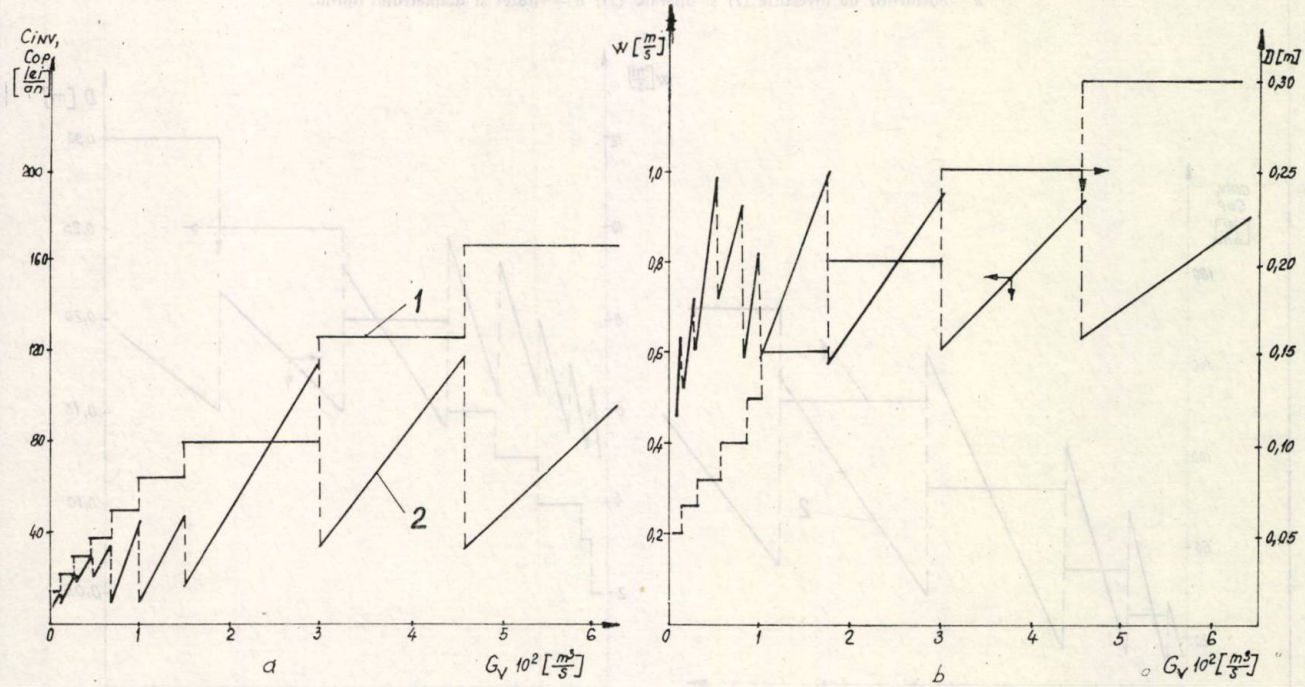


Fig. 2. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte lungi din oțel carbon: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

pentru regim laminar, și:

$$CT = a\,D^{b}\,(1+R)\,R_{am} + 8{,}1\cdot 10^{-6}\,\frac{c_{en}\,H}{\eta_T}\,\frac{k^{0{,}314}\,(1+F)\,\rho}{D^{5{,}314}}\,G_v^3 \qquad (6)$$

pentru regim turbulent de curgere. Pentru alegerea valorii standardizate a diametrului se încadrează diametrul optim calculat între valorile din STAS și se alege acel diametru pentru care cheltuielile totale sînt minime. În relațiile (5) și (6) s-au neglijat cheltuielile anuale de întreținere.

Rezultatele problemei de optimizare

În figurile 1—12 sînt prezentate rezultatele obținute. Se analizează ponderea costurilor de operare și de investiție în costul total la valoarea optimă a diametrului și variația vitezei optime cu debitul volumetric transportat, pentru diferite materiale de con-

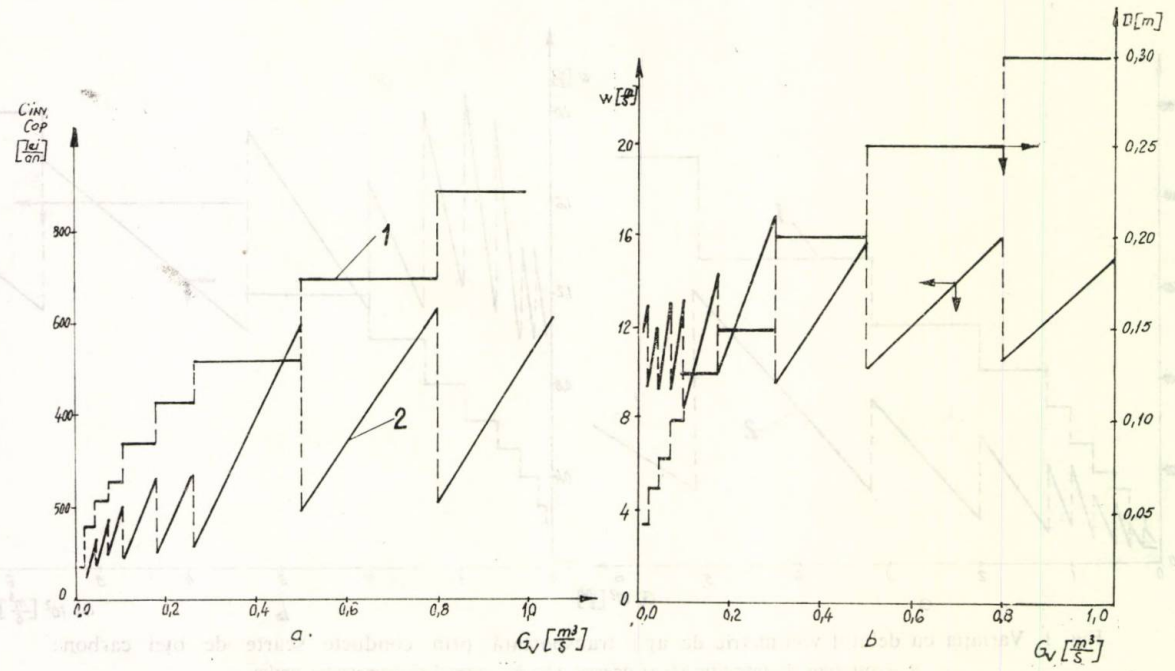


Fig. 3. Variaţia cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte scurte din oţel carbon: *a* — costurilor de investiţie (*1*) şi operare (*2*); *b* — vitezei şi diametrului optim.

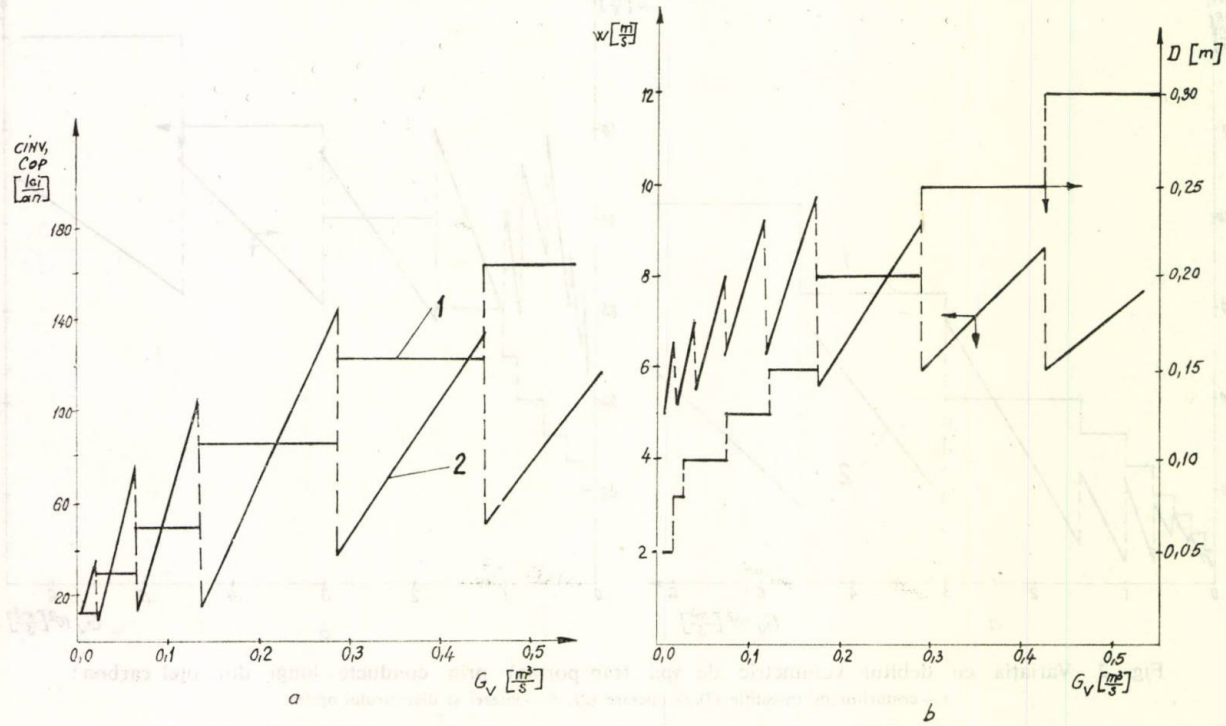


Fig. 4. Variaţia cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte lungi din oţel carbon: *a* — costurilor de investiţie (*1*) şi operare (*2*); *b* — vitezei şi diametrului optim.

fecţie, pentru conducte lungi şi scurte, în care se transportă fluide cu proprietăţile fizice apropiate de ale apei, respectiv aerului.

Costurile de investiţie au, în general, valori mai mari decît costurile de operare. În cazul materialelor de confecţionare ieftine, diametrul optim se stabileşte la valori ale cheltuielilor de investiţie comparabile cu cheltuielile de operare. În cazul materialelor scumpe, oţeluri emailate sau cauciucate, optimul se situează la valori mult mai scăzute ale costurilor de operare faţă de cele de investiţie, în unele cazuri diferenţa fiind de un ordin de mărime.

În toate variantele simulate, la valori mari ale diametrelor (> 150 mm), cheltuielile de operare sînt

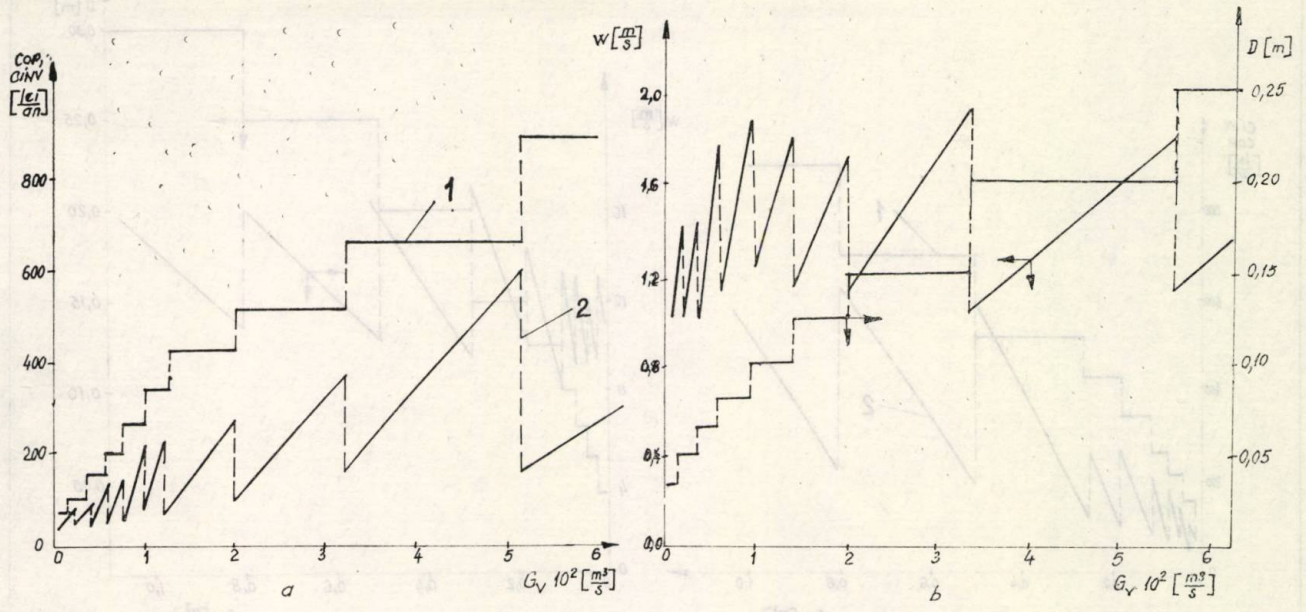


Fig. 5. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte scurte din oțel înalt-aliat: *a* — costurilor de investiție (1) și operare (2); *b* — vitezei și diametrului optim.

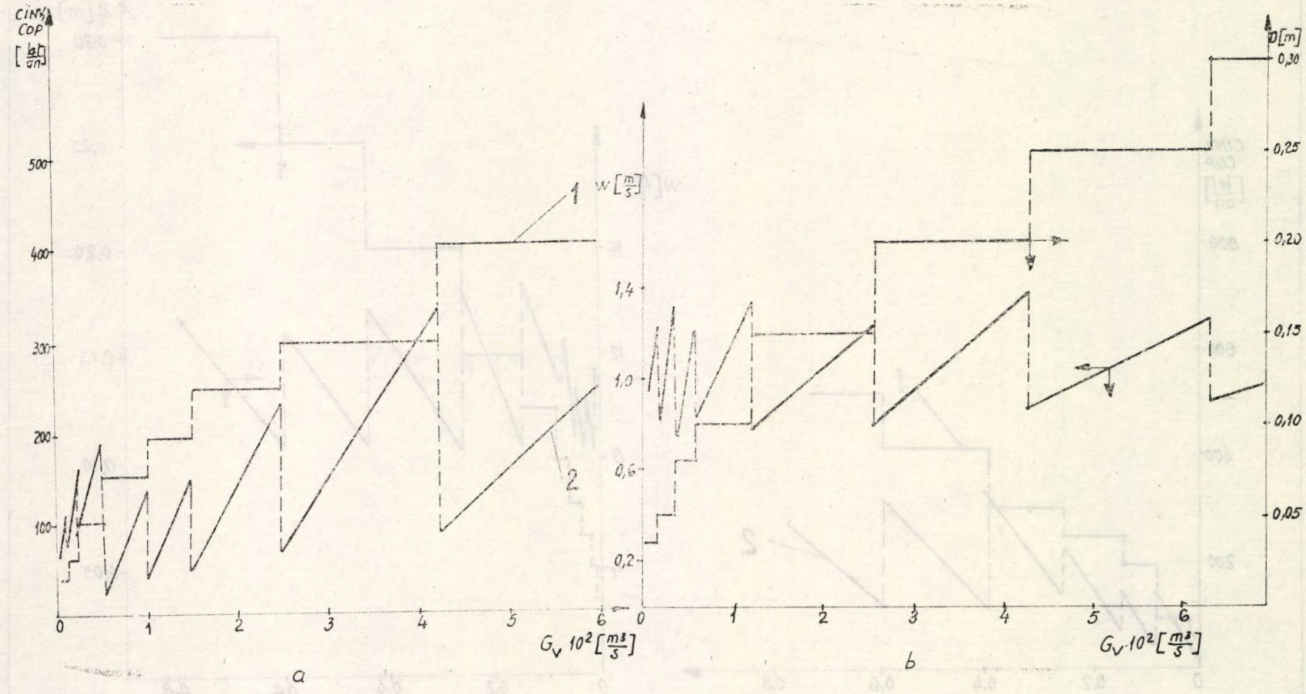


Fig. 6. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte lungi din oțel înalt—aliat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

mai mici decît cele de investiție, dar în domeniul de variație de la o valoare a diametrului la alta aceste cheltuieli cresc de 2 pînă la 3 ori.

Pentru reducerea costurilor totale se impune, în special pentru transportul gazelor, dar și al debitelor mari de lichide, diversificarea diametrelor standardizate în domeniul 160—300 mm. În acest mod se reduc cheltuielile totale cu pînă la 50%, pentru unele debite transportate.

Influența materialului din care se confecționează tubulatura, piesele de legătură și armăturile aferente conductei (conducte lungi sau scurte) asupra vitezei optime a fluidelor este sintetizată în tabelul 4 pentru lichide (apă) și gaze (aer).

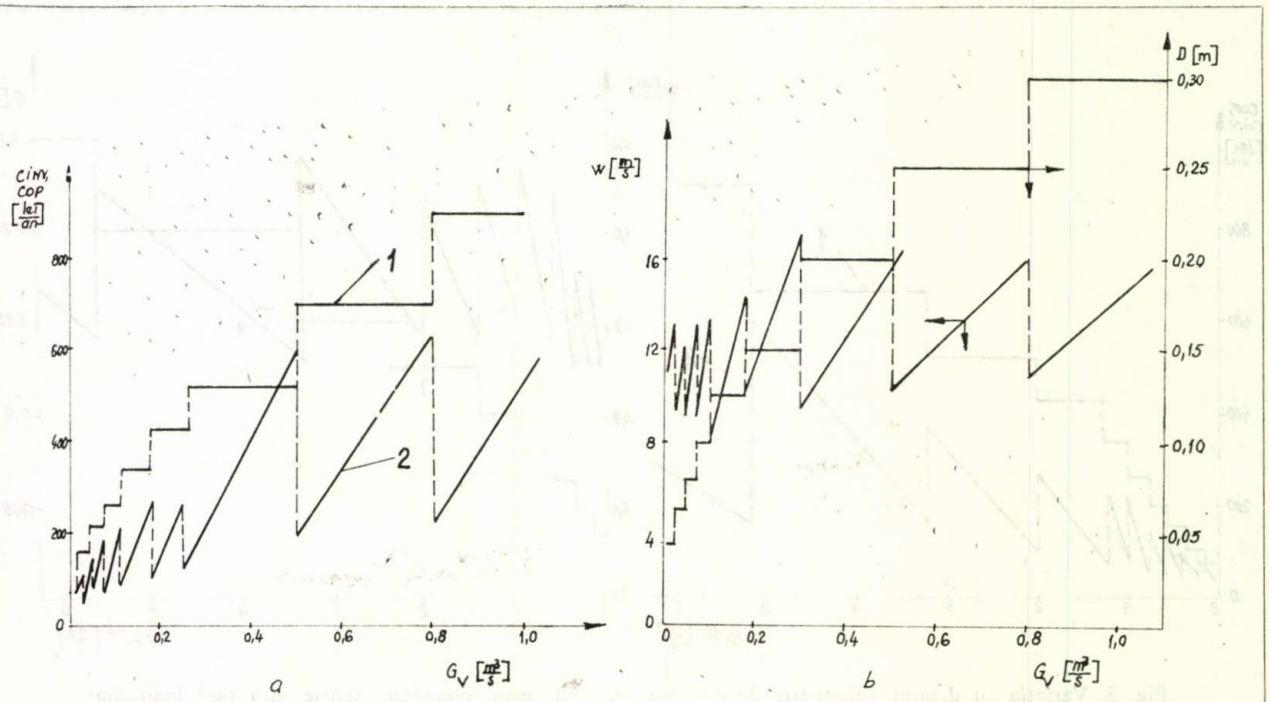


Fig. 7. Variația cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte scurte din oțel înalt-aliat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

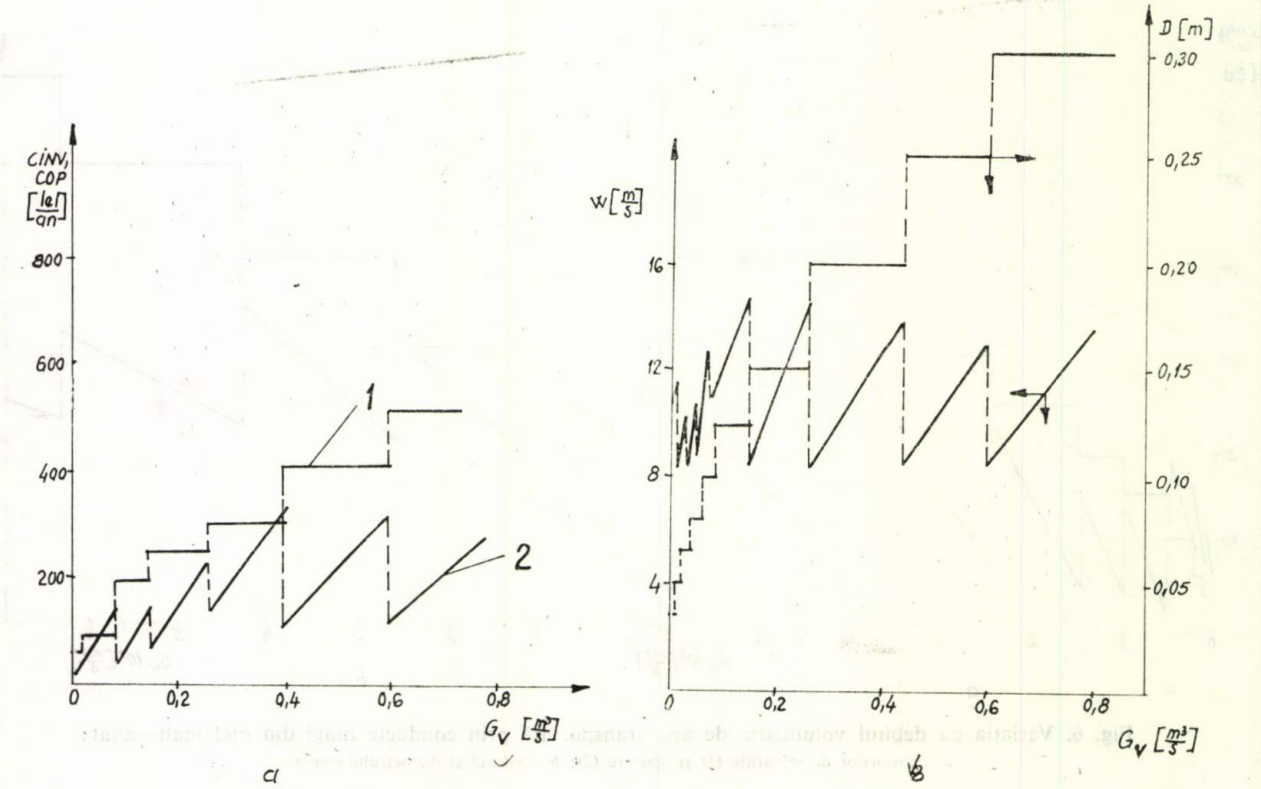


Fig. 8. Variația cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte lungi din oțel înalt-aliat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

Prima valoare a vitezei din intervalul prezentat corespunde diametrelor mai mici de 100 mm, iar următoarea, diametrelor mai mari de 100 mm.

Costul ridicat al armăturilor în cazul conductelor confecționate din oțel carbon deplasează viteza optimă a fluidelor spre viteze mai mari, comparabile cu valorile pentru oțel înalt-aliat.

Alegerea corectă a materialului de confecționare a conductei este importantă. În timp, prin coroziune, suprafețele conductelor își măresc rugozitatea, iar

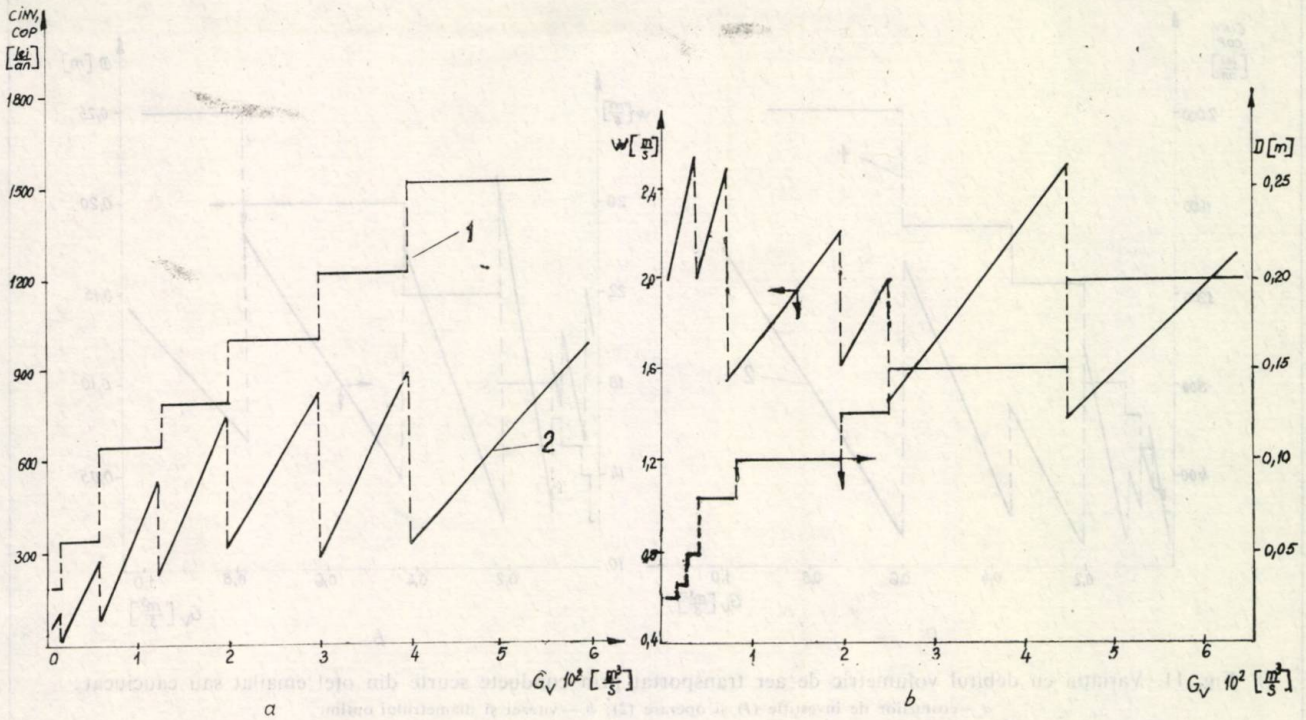


Fig. 9. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte scurte din oțel emailat sau cauciucat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului opti·

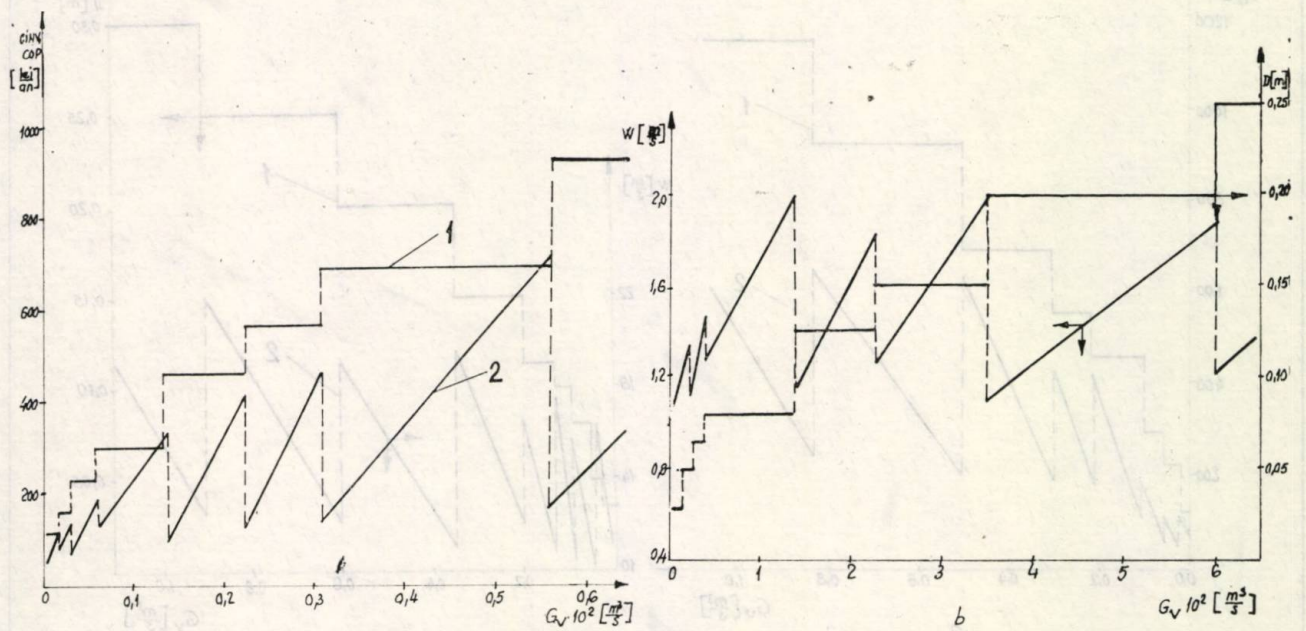


Fig. 10. Variația cu debitul volumetric de apă transportată prin conducte lungi din oțel emailat sau cauciucat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

energia de pompare crește în medie cu 50—70% și, în consecință, pentru funcționarea apropiată de condițiile optime, debitele transportate se reduc la jumătate. În același timp, „viața" conductei este mult mai scurtă, iar rata amortizării se mărește. În figura 16 este prezentată influența ratiei amortizării asupra diametrului, respectiv vitezei optime. În unele tehnologii, mediul extrem de corosiv determină înlocuirea conductelor la un interval mai mic de 10 ani, uneori anual. În aceste cazuri, viteza optimă se deplasează spre valori mari, ajungînd ca la o rată a amortizării egală cu 1 să crească cu aproximativ 200%.

În figura 13 se analizează influența costului unitar al energiei electrice asupra vitezei optime. Se observă că viteza scade cu creșterea costului energiei electrice, la aceeași valoare a investiției. Analiza este făcută

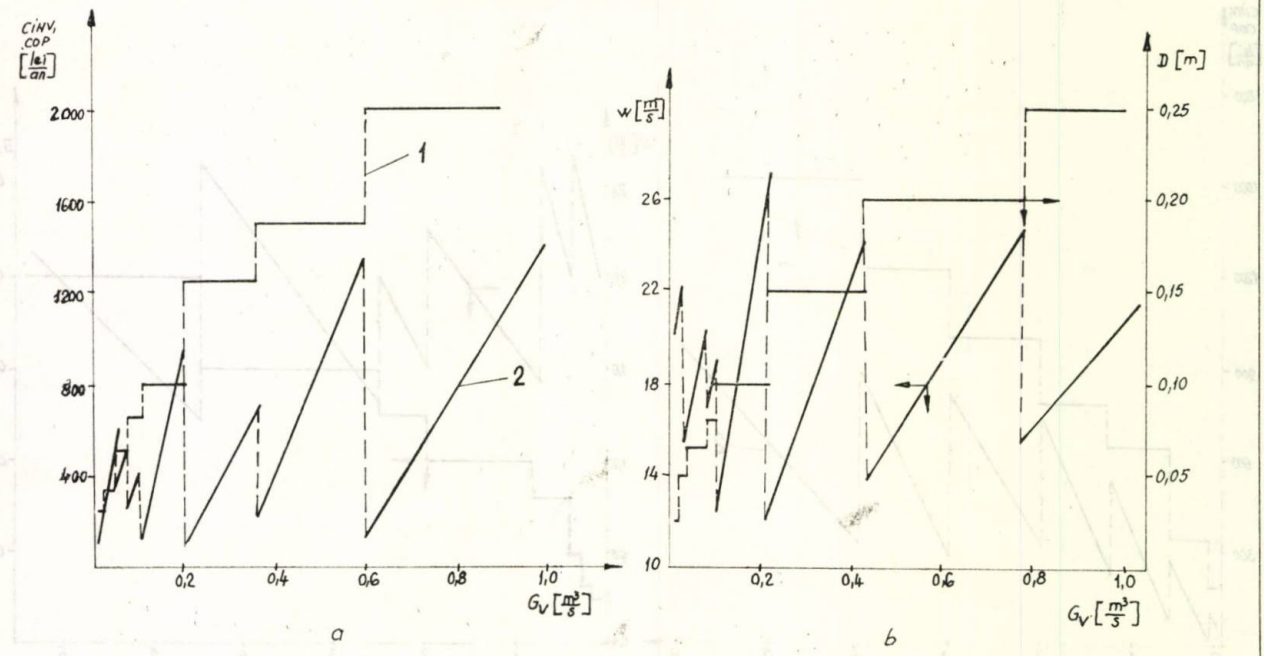


Fig. 11. Variația cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte scurte din oțel emailat sau cauciucat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

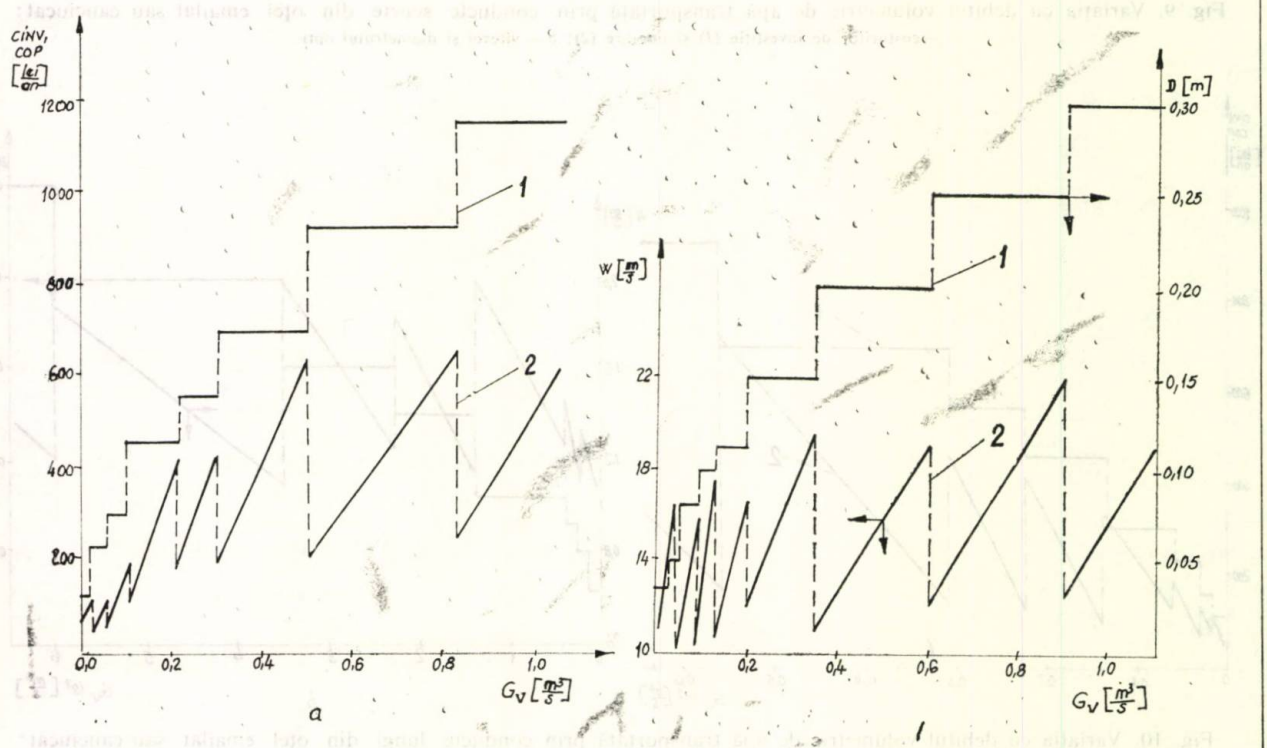


Fig. 12. Variația cu debitul volumetric de aer transportat prin conducte lungi din oțel emailat sau cauciucat: *a* — costurilor de investiție (*1*) și operare (*2*); *b* — vitezei și diametrului optim.

separat numai pentru costul operării; de fapt creșterea costului energiei electrice influențează deopotrivă costul de operare și de investiție, prin creșterea costului materialului utilizat.

Interesantă este dependența vitezei optime de proprietățile fizice ale fluidului transportat. Toate cazurile simulate au demonstrat că viteza optimă se situează în domeniul regimului turbulent de curgere și, în consecință, viscozitatea dinamică a fluidului are importanță redusă. Rezultatele simulărilor prezentate în figura 14 acoperă o gamă largă de variație a viscozității dinamice de la 1—600 cP, pentru lichide newtoniene. Trecerea în domeniul viscozităților ridicate modifică, în general, comportarea reologică a

Tabelul 4

Nr. crt.	Material utilizat	Viteza optimă, m/s c_{en} = 0.9 lei/kWh			
		apă		aer	
		conducte scurte	conducte lungi	conducte scurte	conducte lungi
1	Oţel carbon	1,2—1,5	0,7—0,9	11—13	6—8
2	Oţel înalt aliat	1,2—1,5	1,0—1,1	11—13	10—12
3	Oţel emailat sau cauciucat	2,2—1,8	1,3—1,6	18—21	13—16

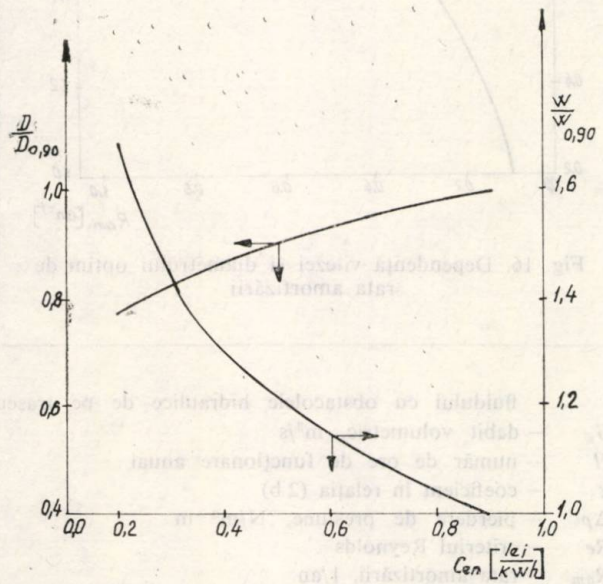


Fig. 13. Variaţia vitezei şi dimetrului optim cu creşterea costului energiei electrice.

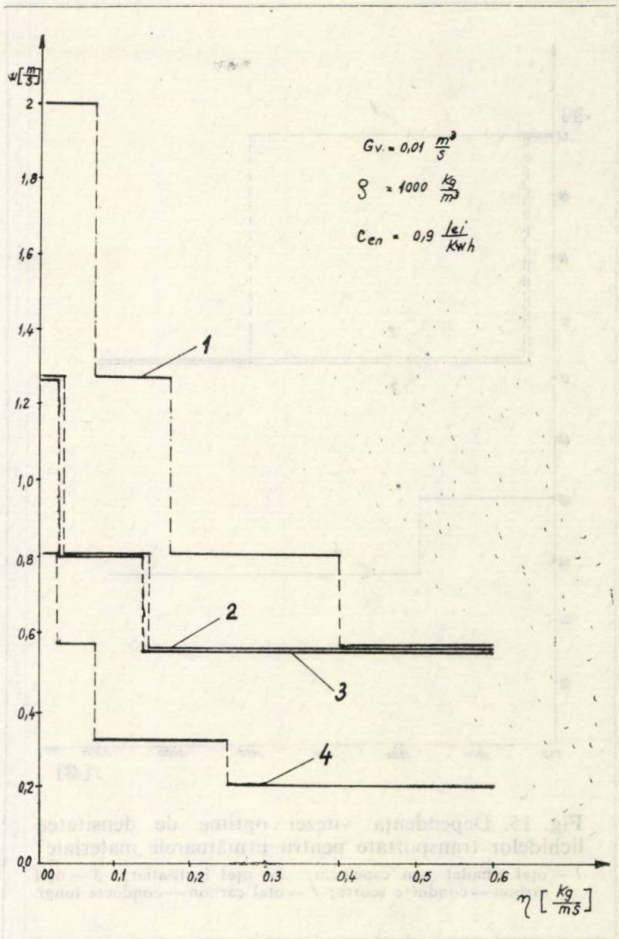


Fig. 14. Dependenţa vitezei optime de viscozitatea lichidelor transportate pentru următoarele materiale: *1* — oţel emailat sau cauciucat; *2* — oţel înal-aliat; *3* — oţel carbon-conducte scurte; *4* — oţel carbon — conducte lungi.

acestora, atenuînd sau accentuînd dependenţa de viscozitate a vitezei. Prin creşterea viscozităţii, viteza optimă se deplasează spre regimul laminar de curgere, iar influenţa acesteia devine semnificativă. Pentru cazul studiat în figura 14, se constată că, indiferent de materialul utilizat în domeniul de viscozităţi de interes industrial pentru lichide (1—20 cP), viteza optimă este independentă de viscozitate, aşa cum indică şi relaţia (6).

Influenţa densităţii fluidului transportat este analizată în figura 15 pentru debit, viscozitate şi cost al energiei constante. Cu creşterea densităţii cresc cheltuielile de operare, iar viteza optimă scade.

Proprietăţile fizice ale fluidelor transportate, în gama de variaţie uzuală, au o influenţă redusă asupra vitezei optime şi, în consecinţă, pot fi neglijate.

Concluzii

Creşterile concomitente ale costurilor conductelor, armăturilor, pieselor de legătură şi energiei electrice menţin vitezele optime ale fluidelor, prezentate în tabelul 4, în limitele vitezelor recomandate de experienţa practică.

Analiza figurilor 1—12 a relevat că diversificarea diametrelor conductelor în domeniul 100—300 mm în multe cazuri reduce costul total al transportului pînă la 50%.

Costul pieselor de legătură, al fitingurilor, şi, mai ales, al armăturilor grevează mult investiţia, deplasînd viteza optimă spre valori mari, mărind în consecinţă şi consumul specific al energiei de transport. Se impune o analiză atentă la alegerea tipului şi numărului de piese anexe conductei.

Alegera necorespunzătoare a materialului pentru confecţionarea conductei pentru un anumit mediu chimic măresc rata amortizării, investiţia şi viteza optimă. În unele cazuri, mediile extrem de corosive impun înlocuirea conductelor la un interval de timp scurt (uneori un an), iar viteza optimă creşte cu pînă la 200%. Dacă această valoare a vitezei este presa mare, iar efectele erozive nedorite, în calculul diametrului se utilizează valori recomandate de experienţa practică pentru viteze.

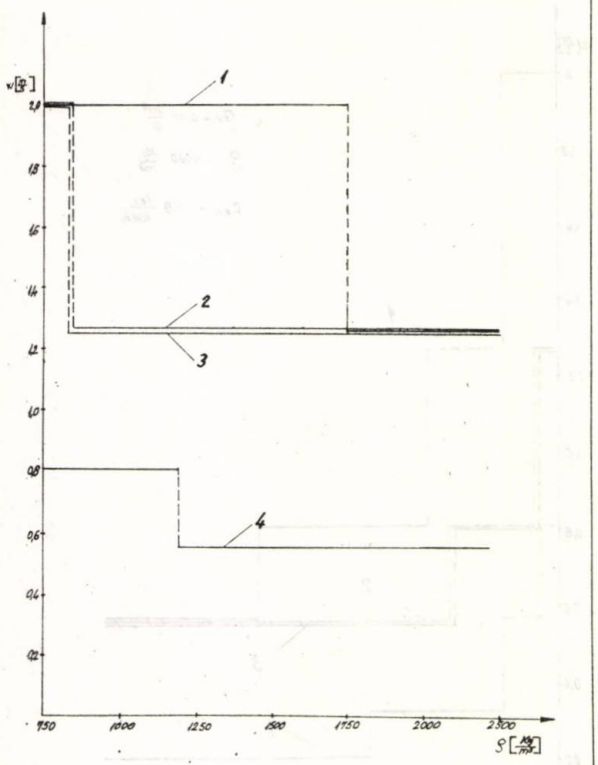


Fig. 15. Dependența vitezei optime de densitatea lichidelor transportate pentru următoarele materiale: *1* — oțel emailat sau cauciucat; *2* — oțel înalt-aliat; *3* — oțel carbon — conducte scurte; *4* — oțel carbon — conducte lungi.

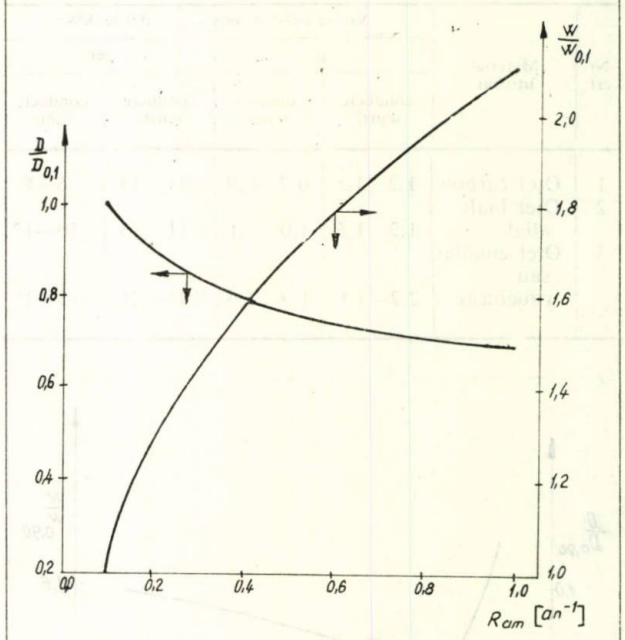


Fig. 16. Dependența vitezei și diametrului optim de rata amortizării

Analiza anuală a gradului de uzură a pereților conductei este utilă, deoarece semnalează creșterea rugozității suprafețelor și, în consecință, consumurile de energie de transport și indică momentul de înlocuire a conductelor.

Proprietățile fizice ale fluidului transportat, în limitele uzuale de variație, practic nu influențează viteza optimă.

Lista noutăților

C — costul metrului liniar de conductă, lei/m
COP — costul operării, lei/an.m
$CINV$ — costul investiției, lei/an.m
c_{en} — costul unitar al energiei, lei/kWh
CT — costul total, lei/an.m
D — diametru, m
F — lungime de conductă care echivalează frecarea fluidului cu obstacolele hidraulice de pe traseu
G_v — debit volumetric, m^3/s
H — număr de ore de funcționare anual
k — coeficient în relația (2 b)
Δp — pierdere de presiune, $N/m^2 \cdot m$
Re — criteriul Reynolds
R_{am} — rata amortizării, 1/an
W — viteză, m/s
η — viscozitate dinamică, cP
η_T — randamentul total al pompei
λ — coeficient de frecare dintre fluid și peretele conductei
ρ — densitate, kg/m^3.

Bibliografie

1. BRATU, E., „Operații și utilaje în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1969.
2. WOINAROSCHY, A., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1978.
3. JINESCU, G., „Procese hidrodinamice și utilaje specifice", Ed. Tehnică, București, 1984.
4. FLOAREA, O. „Calcule de operații și utilaje în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 13.XI.1985

ALEXANDRU CECAL
IOANA TEPEŞ

Determinarea solubilităţii unor compuşi greu solubili prin utilizarea diluţiei izotopice

C.Z.: 541.8:66.062

Se propune o metodă de determinare a solubilităţii unor combinaţii chimice greu solubile, care se bazează pe diluţia izotopică. S-au stabilit valorile solubilităţii în apă şi în diferite amestecuri de apă-solvent organic pentru compuşii: $Co(C_9H_6NO)_2$; $[CoPy_4](SCN)_2$; NH_4CoPO_4; $Co(OH)_2$ şi CoS. S-au calculat, totodată, şi valorile produsului de solubilitate, cele ale efectului mediului, cît şi variaţia energiei libere standard, atunci cînd s-a trecut de la apă la amestecuri de apă — solvent organic.

This work presents a new method for the study of the solubility of some sparingly soluble solutions; the method is based on the isotopic dilution. The work also presents the values of the water solubility and of the solubility in several water-organic solved mixtures for the following compounds: $Co(C_9H_6NO)_2$; $[CoPy_4](SCN)_2$; NH_4CoPO_4; $Co(OH)_4$ and CoS. At the same time ue calculated the values of the solubility product, those of the medium influence and also the variation of the standard free energy when we passed from water to water-organic solvent mixtures.

Предлагается метод определения растворимости некоторых трудно растворимых химических соединений, основанный на изотопном разбавлении. Были определены значения растворимости в воде и в различных смесях вода-органический растворитель для соединений: $Co(C_9H_6NO)_2$; $[CoPy_4](SCN)_2$; NH_4CoPO_4; $Co(OH)_2$ и CoS. Были также рассчитаны величины произведения растворимости, среднего эффекта и вариация стандартной свободной энергии когда переходят от воды на смеси вода-органический растворитель.

Se cunosc o serie de studii privind determinarea solubilităţii unor substanţe greu solubile în amestecuri apă—solvent organic [1—7]. Cele mai multe au fost realizate asupra solubilităţii clorurii de argint sau a unor combinaţii complexe halogenate ale acestui metal şi asupra solubilităţii clorurii de litiu. De asemenea, s-a investigat solubilitatea unor aducţi greu solubili, ca, de exemplu, compusul tetrafenilbor-tetrafenilarsoniu etc., în diferiţi solvenţi.

Pe lîngă determinările valorilor solubilităţii şi a produsului de solubilitate, pentru compuşii greu solubili, s-au realizat investigaţii pentru elucidarea mecanismului de hidratare şi solvare a ionilor la suprafaţa solidului sau în amestecul de dizolvare dat, utilizîndu-se considerente termodinamice. În această privinţă se semnalează lucrările lui Popovich [8—9], Kratohvil [10—12], Parker [13—15] şi altele.

În această lucrare se propune o metodă pentru determinarea solubilităţii în apă şi în amestecuri apă—solvent organic a unor combinaţii greu solubile ale cobaltului (II), prin utilizarea unei tehnici de lucru bazate pe diluţia izotopică internă [16].

Partea experimentală

S-au preparat 5 compuşi chimici greu solubili ai cobaltului (II): $Co(C_9H_6NO)_2$; $[CoPy_4](SCN)_2$; NH_4CoPO_4; $Co(OH)_2$ şi CoS, după indicaţii cunoscute [17—18].

După ce precipitatele respective au fost filtrate şi uscate într-o etuvă la 110—115 °C, timp de 3—4 h, au fost depozitate într-un exicator cu $CaCl_2$, constituind punctul de plecare pentru studiile de solubilitate.

Ca solvenţi s-au folosit apa şi amestecuri de apă—metanol, apă—etanol şi apă—izopropanol, în care solventul organic se găsea în proporţii de 25, 50 şi 90%.

Mediul de dizolvare conţinea de fiecare dată 90 ml apă sau 90 ml amestec apă—solvent organic, plus 10 ml soluţie radioactivă de $^{60}CoCl_2$, avînd o concentraţie de 5.10^{-4}g/ml şi o activitate specifică de 4.10^5 Bq/ml.

În continuare, în fiecare mediu de dizolvare astfel pregătit (în flacoane Erlenmayer) s-a adăugat cîte 1 g compus greu solubil preparat anterior, a cărui solu-

Dr. chim. ALEXANDRU CECAL şi chim. IOANA TEPEŞ, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

bilitate urma să se determine în acel solvent. Probele au fost agitate cu intermitență aproximativ o oră, iar după o pauză de 15 min., din fiecare fază lichidă s-au extras eșantioane de cîte 0,5 ml, care au fost puse în cîte un creuzet de porțelan. După evaporarea soluțiilor din fiecare creuzet la o lampă de infraroșu, s-a măsurat separat activitatea reziduurilor rămase, utilizîndu-se un detector cu scintilație de tipul NaI(Tl), conectat la un analizor monocanal NK—150. Citirile de activitate (din care s-a scăzut fondul cosmic) raportate la 1 ml soluție au constituit valorile activității specifice finale R_2 (puls/min.ml).

În paralel, s-a preparat o soluție-etalon care conținea 90 ml apă și 10 ml soluție radioactivă de $^{60}CoCl_2$, avînd aceeași activitate și concentrație ca cea menționată. Din acești 100 ml de soluție, s-a extras o probă de 0,5 ml, care a fost introdusă într-un creuzet de porțelan. După evaporarea soluției la o lampă de infraroșu, reziduului rămas i s-a determinat activitatea, așa cum s-a menționat anterior. Din valoarea obținută (puls/min) s-a scăzut valoarea fondului cosmic, iar rezultatul s-a raportat apoi pe ml. În acest fel se ajunge la valoarea activității specifice inițiale (înainte de diluția izotopică): R_1 (puls/min.ml).

Rezultate și discuții

I. *Diluția izotopică internă*

Odată cu dizolvarea compusului greu solubil al Co(II) în solventul sau amestecul de solvenți în care există aprioriu o cantitate mică de soluție radioactivă $^{60}CoCl_2$ de concentrație cunoscută (c_1), se produce și o diluție izotopică internă asupra ionilor radioactivi $^{60}Co^{2+}$ de către ionii neradioactivi ai aceluiași metal. Întrucît în urma diluției izotopice nu se schimbă activitatea totală, între valorile concentrațiilor și cele ale activităților specifice se poate scrie relația:

$$c_2 = \frac{(R_1 - R_2)\, c_1}{R_2} \qquad (1)$$

Aici c_2 reprezintă concentrația ionilor neradioactivi ai cobaltului (II) ce au trecut din proba solidă în solventul dat în urma procesului de dizolvare [19].

II. *Procesul de dizolvare*

Este cunoscut faptul că pentru un compus chimic greu solubil de forma AB_n, care se disociază:

$$AB_n \rightleftharpoons A^{n+} + nB^- \qquad (2)$$

produsul său de solubilitate K_s se poate reda astfel:

$$K_s = [A^{n+}]\,[B^-]^n = S\,(nS)^n = n^n\, S^{(n+1)}. \qquad (3)$$

În această relație, prin S s-a notat solubilitatea acelui compus într-un mediu de dizolvare oarecare.

Cum concentrația ionilor neradioactivi ai cobaltului (II) care au trecut în mediul de dizolvare părăsind compusul solid este exprimată în g/ml, se poate aproxima (ținînd seamă de valoarea foarte mică a acesteia) că dacă aceasta se înmulțește cu 100 se ajunge la solubilitatea S a substanței date (în g/100 ml).

Dacă compusul este mai puțin solubil, atunci în soluție vor trece mai puțini ioni neactivi ai elementului considerat, care vor cauza o diluție izotopică mai puțin pregnantă, iar ca atare activitatea specifică determinată după dizolvarea probei solide (R_2) este apropiată de cea inițială (R_1). Din contră, dacă solubilitatea este mai mare, se produce o diluție izotopică mai intensă asupra ionilor radioactivi $^{60}Co^{2+}$ de către cei neradioactivi (Co^{2+}) care trec în soluție în urma dizolvării compusului greu solubil, iar ca atare activitatea specifică R_2 este mult mai mică decît cea inițială.

III. *Efectul mediului asupra procesului de dizolvare*

La contactul dintre compusul greu solubil și mediul de dizolvare se produce o hidratare, respectiv o solvatare, a ionilor care au trecut în acel solvent, cît și a celor aflați la suprafața de contact dintre solid și dizolvant. Dacă se urmărește solubilitatea aceluiași compus greu solubil în apă sau într-un amestec apă—solvent organic, sau în solvent organic pur, se constată o diferență între energiile libere standard de solvatare (${}_sG_i^0$) și de hidratare (${}_wG_i^0$) a ionilor din acel mediu [20—23]. Acest fapt se poate exprima prin relația:

$$\Delta G_i^0 = {}_sG_i^0 - {}_wG_i^0 = RT \log {}_m\gamma_i = RT\ (\log {}_sK_s - \log {}_wK_s) \qquad (4)$$

În această expresie, ${}_m\gamma_i$ reprezintă efectul mediului (coeficientul de activitate al solventului sau coeficientul de activitate al mediului de dizolvare) care indică faptul că fiecare moleculă de solvent interacționează individual și în măsură diferită cu ionii prezenți în acel sistem. De asemenea, efectul mediului este o măsură a energiei libere standard de transfer al solvatului de la apă la solventul neapos. Cu cît energia liberă standard este mai mare cu atît substanța solidă respectivă are solubilitate mai redusă.

Rezultatele practice obținute sînt prezentate sumar în tabelele 1—5.

Din aceste tabele se constată că solubilitatea în apă a compușilor dați este mai mare decît în mediile de dizolvare apă—solvent organic. Totodată, se constată că, pe măsură ce crește proporția de solvent organic în acel amestec de dizolvare, se produce implicit și o scădere a valorilor solubilității și ale celor ce corespund efectului mediului, pînă la o proporție de aproximativ 50% între cei doi solvenți. De la acest punct, pe măsură ce crește proporția de solvent organic, se constată o mărire a solubilității și, corespunzător, o descreștere a valorilor efectului mediului.

Datele experimentale din tabelele 1—5 sînt asemănătoare cu cele prezentate de Alfenaar și De Ligny [24], cît și de Oiwa [25] pentru sisteme înrudite și pot fi explicate ținînd cont de bazicitatea solventului [26—27].

Din cauza legăturilor de hidrogen, bazicitatea apei pure este mai scăzută față de cea a apei din amestecuri cu alți solvenți neapoși. Prin adaos de solvent organic peste apa pură, se distrug asociațiile de tipul $H^+(H_2O)_n$ create anterior, formîndu-se, în acest caz, cu precădere ioni de hidroniu H_3O^+ și asociații $(H_2O)_m$, cu un număr mai mic de molecule de apă. În acest fel, prin dispariția moleculelor de apă înalta sociate se obțin astfel de molecule singulare sau asociații cu un număr

Tabelul 1

SE REDAU VALORILE SOLUBILITĂȚII (S), PRODUSULUI DE SOLUBILITATE (K_s), EFECTULUI MEDIULUI ($\log {}_m\gamma_i$) ȘI VARIAȚIEI ENERGIEI LIBERE STANDARD (ΔG_i^o), PENTRU COMPUȘII STUDIAȚI DIZOLVAȚI ÎN APĂ ȘI ÎN DIFERITE AMESTECURI DE APĂ-SOLVENT ORGANIC.

$Co(C_9H_6NO)_2$

Mediu de dizolvare	Proporție solvent organic, %	S, g/100 ml	K_s	$\log_m \gamma_i$	ΔG_i^o, J/mol
Apă	—	$1{,}92 \cdot 10^{-4}$	$2{,}83 \cdot 10^{-11}$	—	—
Apă—metanol	25	$9{,}61 \cdot 10^{-5}$	$3{,}55 \cdot 10^{-12}$	0,901	525,5
	50	$6{,}15 \cdot 10^{-5}$	$9{,}30 \cdot 10^{-13}$	2,403	1 148,3
	90	$8{,}21 \cdot 10^{-5}$	$2{,}21 \cdot 10^{-12}$	1,106	545,1
Apă—etanol	25	$9{,}37 \cdot 10^{-5}$	$3{,}29 \cdot 10^{-12}$	0,934	544,8
	50	$7{,}54 \cdot 10^{-5}$	$1{,}71 \cdot 10^{-12}$	1,215	708,7
	90	$7{,}68 \cdot 10^{-5}$	$1{,}82 \cdot 10^{-12}$	1,193	695,8
Apă—izopropanol	25	$8{,}30 \cdot 10^{-5}$	$2{,}28 \cdot 10^{-12}$	1,092	636,9
	50	$7{,}14 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-12}$	1,288	751,3
	90	$8{,}57 \cdot 10^{-5}$	$2{,}51 \cdot 10^{-12}$	1,060	612,4

Tabelul 2

$[CoPy_4](SCN)_2$

Mediu de dizolvare	Proporție solvent organic, %	S, g/100 ml	K_s	$\log {}_m\gamma_i$	ΔG_i^o, J/mol
Apă	—	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$	$2{,}85 \cdot 10^{-11}$	—	—
Apă—metanol	25	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	$4{,}11 \cdot 10^{-12}$	0,862	501,6
	50	$4{,}10 \cdot 10^{-6}$	$2{,}75 \cdot 10^{-15}$	5,080	2 965,5
	90	$6{,}31 \cdot 10^{-5}$	$1{,}01 \cdot 10^{-12}$	1,523	883,3
Apă—etanol	25	$9{,}34 \cdot 10^{-5}$	$3{,}23 \cdot 10^{-12}$	1,015	592,0
	50	$6{,}25 \cdot 10^{-5}$	$9{,}76 \cdot 10^{-12}$	1,535	895,3
	90	$7{,}14 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-12}$	1,417	826,6
Apă—izopropanol	25	$7{,}72 \cdot 10^{-5}$	$1{,}84 \cdot 10^{-12}$	1,260	734,9
	50	$6{,}52 \cdot 10^{-5}$	$1{,}10 \cdot 10^{-12}$	1,461	856,8
	90	$9{,}95 \cdot 10^{-5}$	$3{,}94 \cdot 10^{-12}$	0,928	541,9

Tabelul 3

NH_4CoPO_4

Mediu de dizolvare	Proporție solvent organic, %	S, g/100 ml	K_s	$\log {}_m\gamma_i$	ΔG_i^o, J/mol
Apă	—	$2{,}41 \cdot 10^{-4}$	$5{,}80 \cdot 10^{-8}$	—	—
Apă—metanol	25	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	$1{,}62 \cdot 10^{-8}$	0,553	323,1
	50	$5{,}89 \cdot 10^{-5}$	$3{,}46 \cdot 10^{-9}$	1,223	713,3
	90	$1{,}24 \cdot 10^{-4}$	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$	0,577	336,5
Apă—etanol	25	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	$1{,}07 \cdot 10^{-8}$	0,640	373,3
	50	$9{,}65 \cdot 10^{-5}$	$9{,}31 \cdot 10^{-9}$	0,784	457,2
	90	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	$1{,}08 \cdot 10^{-8}$	0,634	371,2
Apă—izopropanol	25	$9{,}46 \cdot 10^{-5}$	$8{,}94 \cdot 10^{-9}$	0,812	473,6
	50	$9{,}67 \cdot 10^{-5}$	$9{,}01 \cdot 10^{-9}$	0,819	479,1
	90	$2{,}59 \cdot 10^{-4}$	$6{,}70 \cdot 10^{-8}$	— 0,663	— 367,4

Tabelul 4

$Co(OH)_2$

Mediu de dizolvare	Proporție solvent organic, %	S, g/100 ml	K_s	$\log {}_m\gamma_i$	ΔG_i^o, J/mol
Apă	—	$2{,}72 \cdot 10^{-4}$	$8{,}13 \cdot 10^{-11}$	—	—
Apă—metanol	25	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	$1{,}52 \cdot 10^{-11}$	0,715	417,0
	50	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$	$5{,}03 \cdot 10^{-12}$	1,887	1 100,7
	90	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$1{,}49 \cdot 10^{-11}$	0,736	429,8
Apă—etanol	25	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	$4{,}59 \cdot 10^{-12}$	1,249	728,5
	50	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	$4{,}17 \cdot 10^{-12}$	1,290	752,4
	90	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	$5{,}32 \cdot 10^{-12}$	1,184	690,6
Apă—izopropanol	25	$9{,}55 \cdot 10^{-5}$	$3{,}48 \cdot 10^{-12}$	1,358	797,9
	50	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	$4{,}76 \cdot 10^{-12}$	1,233	725,0
	90	$3{,}27 \cdot 10^{-4}$	$1{,}39 \cdot 10^{-10}$	−0,235	− 137,1

Tabelul 5

CoS

Mediu de dizolvare	Proporție solvent organic, %	S, g/100 ml	K_s	$\log {}_m\gamma_i$	ΔG_i^o, J/mol
Apă	—	$3{,}21 \cdot 10^{-4}$	$1{,}03 \cdot 10^{-7}$	—	—
Apă—metanol	25	$1{,}56 \cdot 10^{-4}$	$2{,}40 \cdot 10^{-8}$	0,634	369,8
	50	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$	$1{,}03 \cdot 10^{-8}$	0,702	412,7
	90	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	$2{,}49 \cdot 10^{-8}$	0,618	359,9
Apă—etanol	25	$1{,}59 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-8}$	0,611	355,8
	50	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	$1{,}76 \cdot 10^{-8}$	0,767	447,4
	90	$1{,}75 \cdot 10^{-4}$	$3{,}06 \cdot 10^{-8}$	0,528	307,9
Apă—izopropanol	25	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$	0,986	576,5
	50	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	1,009	586,8
	90	$4{,}01 \cdot 10^{-4}$	$1{,}60 \cdot 10^{-7}$	−0,192	−111,9

redus de molecule, care posedă un caracter bazic mai pregnant decît în cazul apei pure. În această situație, gradul de hidratare al ionilor metalici în amestecul apă-solvent organic este diminuat, iar solubilitatea acelui compus solid este ceva mai redusă. Deci, este mai probabilă formarea ionilor de hidroniu decît a speciilor hidratate de tipul: $[M(H_2O)]^{n+}$.

Pe măsură ce se mărește proporția de solvent organic în acel amestec, ionii H_3O^+ sînt înlocuiți gradat de ionii de oxoniu ROH_2^+:

$$H_3O^+ + ROH \rightleftharpoons ROH_2^+ + H_2O$$

care furnizează un mediu mai puțin bazic decît al apei pure. Datorită excesului de solvent organic cu caracter mai acid decît al apei pure, în sistem pot să apară specii solvatate de tipul $[M(ROH)]^{n+}$, iar ca atare solubilitatea compusului greu solubil va fi ceva mai ridicată decît în cazul anterior discutat.

Pentru compușii cu liganzii organici oxina și piridina: $Co(C_9H_6NO)_2$ și $[CoPy_4](SCN)_2$ se constată o solubilitate ceva mai mică decît pentru ceilalți compuși studiați: NH_4CoPO_4, $Co(OH)_2$ și CoS, cînd, probabil, datorită complexării ionilor de cobalt (II) legăturile metal-ligand de tip coordinativ sînt desfăcute ceva mai greu de către moleculele solventului. Se menționează faptul că, pentru compușii $Co(OH)_2$ și CoS, valorile solubilității în apă calculate după metoda propusă concordă într-o bună măsură cu cele din literatură [28].

Concluzii

1. S-a propus o metodă pentru determinarea valorilor solubilității și ale produsului de solubilitate, utilizînd diluția izotopică internă.

2. S-a stabilit interdependența dintre solubilitatea compușilor greu solubili și efectul mediului, respectiv variația energiei libere standard, pentru diferite medii de dizolvare.

3. Gradul de hidratare, respectiv de solvatare, al ionilor a fost asociat cu bazicitatea mediului de dizolvare și, implicit, cu solubilitatea compușilor studiați.

Bbliografie

1. LIESER, K. H., Z.anorg.allgem.Chem., **292**, 1957, p. 97.
2. ISMAILOV, N. A. şi ALEXANDROV, V. V., Zhur.Fiz.Khim., **31**, 1957, p. 2 619.
3. ALEXANDROV, V. V. şi ISMAILOV, N. A., Zhur.Fiz.Khim., **32**, 1958, p. 404.
4. KIM, J. I. şi DUSCHNER, H,. Z. phys. Chem. Neue. Folge, **106**, 1977, p. 1.
5. KIM, J. I., CECAL, AL., BORN, H. J. şi GOMAA, E. A., Z.phys. Chem.Neue Folge, **110**, 1978, p. 209.
6. KIM, J. I. şi DUSCHNER, H., J.Inorg.Nucl.Chem., **39**, 1977, p. 471.
7. POPOVICH, O., Crit.Rev.Anal.Chem., **1**, 1970, p. 73.
8. POPOVICH, O., GIBOFSKY, A. şi BERNE, D. H., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 811.
9. POPOVICH, O., Anal.Chem., **46**, 1974, p. 2 008.
10. KRATOHVIL, J., TEZAK, B. şi VOUK, V. B., Arhiv.Kem., **26**, 1954, p. 191.
11. KRATOHVIL, J şi TEZAK, B., Arhiv.Kem., **26** 1954, p. 243.
12. KRATOHVIL, J. şi TEZAK, B., Rec.Trav.Chim., **75**, 1956, p. 774.
13. ALEXANDER, R. şi PARKER, A. J., J.Amer.Chem.Soc., **89**, 1967, p. 5 539.
14. PARKER, A. J. şi ALEXANDER, R., J.Amer.Chem.Soc., **90**, 1968, p. 3 313.
15. PARKER, A. J., Chem.Rev., **69**, 1969, p. 1.
16. CECAL, AL., Isotopenpraxis, **20**, 1984, p. 259.
17. SCHLÄFER, H. L., ,,Komplexbildung in Lösung", Springer Verlag, Berlin, 1961, p. 280.
18. MACAROVICI, GH. C., ,,Chimie analitică cantitativă" — Gravimetria, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959, p. 150.
19. MAJER, V., ,,Grundlagen der Kernchemie", C. Hanser Verlag, München, 1982, p. 906.
20. SHAW, R. şi BUTLER, J. A. V., Proc.Roy.Soc., **129**, 1930, p. 519.
21. BUTLER, J. A. V. şi THOMSON, D. W., Proc.Roy.Soc., **141**, 1933, p. 86.
22. KOLTHOFF, M. şi CHANTOONI-Jr. M. K., Anal.Chem., **44**, 1972, p. 915.
23. COETZEE, J. F. şi RITICHIE, C. D., ,,Solute-Solvent Interactions", M. Dekker, New York, 1969, p. 75.
24. ALFENAAR, M. şi DE LIGNY, C. L., Rev. Trav. Chim., **86**, 1967, p. 929.
25. OIWA, I. T., Sci.Rep. Tohoku Univ., **42**, 1967, p. 129.
26. BRAUDE, E. A. şi STERN, E. S., J.Chem.Soc., 1948, p. 1 976.
27. PAABO, M., BATES, R. G. şi ROBINSON, R. A., J.Phys.Chem., **70**, 1966, p. 247.
28. ,,Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed. CRC-Press, Cleveland, 1974—1975, p. B-85.

Intrat în redacţie: 29.IV.1985

recenzii

BUKETOV, E. A., KASENOV, B. K., PAŞINKIN, A. S. şi ISABAEV, S.M.: ,,Fazovyie ravnovesia i termodinamiceskie svoistva arsenatov şelocinhyh metallov". **Echilibre de fază şi proprietăţi termodinamice ale arsenaţilor metalelor alcaline.** Editura ,,Nauka" a R.S.S. Kazahe, Alma-Ata, 1985, 104 pag.

Chimia combinaţiilor anorganice ale arsenului reprezintă un domeniu mai puţin dezvoltat al chimiei anorganice şi metalurgiei neferoase. În acelaşi timp, apariţia arsenului în tehnologia de obţinere a metalelor neferoase, sub formă de deşeuri toxice cu conţinut de arsen, care necesită condiţii speciale de depozitare, legate de cheltuieli ridicate, impune dezvoltarea cercetărilor în vederea găsirii unor domenii de valorificare a combinaţiilor arsenului. Cunoaşterea proprietăţilor fizico-chimice şi, în special, a constantelor termice şi termodinamice ale acestui grup de substanţe ar înlesni găsirea căilor de eliminare a lor din procesele de producţie, aceste date prezentînd totodată interes şi din punctul de vedere al chimiei teoretice. Metodele de eliminare a arsenului în cadrul tratării pirometalurgice a minereurilor de metale neferoase, ca, de exemplu, la rafinarea cuprului, rafinarea alcalină a plumbului sau fabricarea stibiului, includ o etapă de formare a arsenaţilor metalelor alcaline; de aici reiese importanţa deosebită a cunoaşterii proprietăţilor acestor substanţe pentru dezvoltarea şi perfecţionarea tehnologiilor şi pentru îmbunătăţirea condiţiilor de protecţie a mediului înconjurător. De altfel, arsenaţii metalelor alcaline se folosesc în chimia analitică, în agricultură, ca substanţe seignettoelectrice, şi în chimia preparativă, unde, de asemenea, este de dorit o caracterizare a lor cît mai completă.

Monografia recenzată reprezintă o contribuţie însemnată la rezolvarea acestor probleme, sistematizînd datele existente în literatura de specialitate şi cele obţinute de autori, referitoare la echilibrele de fază ale sistemelor la care participă pentaoxidul de arsen şi arsenaţii metalelor alcaline şi rezultatele analizei termodinamice şi cinetice a reacţiei carbonaţilor metalelor alcaline cu pentaoxid de arsen.

Lucrarea are 4 capitole. În capitolul I, întitulat ,,Oxizii de arsen", se analizează unele proprietăţi generale ale acestora, cum sînt proprietăţile chimice, transformările reciproce, modificaţiile cristaline etc. În continuare, sînt descrise şi tabelate proprietăţile şi funcţiile termodinamice ale arsenolitului, claudetitului şi topiturii de oxid de arsen, ale tetra- şi pentaoxidului de arsen.

În capitolul al 2-lea, ,,Echlibre de fază în sistemele la care participă oxizii, carbonaţii, arsenaţii metalelor alcaline şi pentaoxidul de arsen", se descriu proprietăţile a 8 sisteme dintre cele enunţate în titlu, la diferite temperaturi. Se dau diagrame de stare, rezultatele analizei termice diferenţiale, date spectrale în infraroşu şi spectre Raman, roentgenogramele şi microfotografiile unei serii de arsenaţi. Capitolul se încheie cu descrierea unor particularităţi ale formării compuşilor în sistemele $MeAsO_3$-Me_3AsO_4, unde Me este litiu, sodiu, potasiu, rubidiu sau cesiu.

Capitolul al 3-lea este consacrat proprietăţilor termodinamice ale arsenaţilor metalelor alcaline. Astfel, cu ajutorul analizei termice diferenţiale, s-au determinat căldurile de transformare solid-lichid ai de treceri dintr-o modificaţie cristalină în alta, pentru o serie de arsenaţi şi metalelor alcaline. S-a stabilit dependenţa căldurilor şi entropiilor de topire ale arsenaţilor de parametrii atomici ai metalelor alcaline. S-a făcut aprecierea entalpiilor şi entropiilor de topire a arsenaţilor pe baza diagramelor de stare a sistemelor $MeAsO_3$-Me_3AsO_4, unde metalul este sodiu, ptasiu, rubidiu sau cesiu. Căldurile standard de formare a arsenaţilor s-au determinat experimental şi prin calcul. S-au calculat entropia standard şi căldura specifică a arsenaţilor ca şi energia reţelelor cristaline piro- şi metaarseniţilor metalelor alcaline. La sfîrşitul capitolului, se arată unele legităţi, care se desprind din proprietăţile termodinamice calculate sau determinate experimental.

În ultimul capitol, se discută analiza termodinamică şi cinetică a interacţiunii carbonaţilor metalelor alcaline cu pentaoxidul de arsen, în fază solidă.

Bibliografia citată cuprinde 154 trimiteri. Majoritatea datelor numerice este prezentată sub formă de grafice şi tabele, ceea ce permite utilizarea cărţii ca manual cuprinzînd proprietăţile arsenaţilor metalelor alcaline.

Lucrarea poate fi recomandată specialiştilor din cercetare şi producţia în domeniul chimiei anorganice, chimiei fizice şi mai ales al metalurgiei neferoase.

TAMARA AMBRUŞ

ELENA MARIA PICA

Influenţa vaporilor derivaţilor cloruraţi ai metanului asupra senzorului amperometric de oxigen cu membrană

C.Z.: 547.412.1:543.25

Se prezintă modificarea coeficienţilor de difuziune, respectiv, de permeabilitate ai oxigenului, determinată de introducerea vaporilor derivaţilor cloruraţi ai metanului. Experienţele s-au efectuat cu un senzor amperometric de oxigen de producţie indigenă, acoperit cu membrană de polietilenă, de grosime 10^{-5} m.

The changes in the coefficients of oxygen diffusion and permeability caused by the introduction of vapors of methane chloroderivatives were examined. The experiments were carried out using a home-made Clark type amperometric oxygen sensor covered with a polyethylene membrane, of 10^{-5} m.

Описывается модификация коэффициентов диффузии, соответственно проницаемости для кислорода, вследствие ввода паров хлорсодержащих производных метана. Опыты велись с помощью кислородного амперометрического сензора собственного производства, покрытого полиэтиленовой мембраной толщиной 10^{-5} м.

Senzorul amperometric pentru oxigen cu membrană elaborat la Facultatea de Tehnologie Chimică din Cluj-Napoca [1] a fost descris într-o lucrare anterioară [2]. Această lucrare prezintă studiul comportării senzorului în prezenţa vaporilor unor derivaţi cloruraţi ai metanului, şi anume: CH_2Cl_2, $CHCl_3$ şi CCl_4 (în continuare: vapori organici). În unele cazuri, senzorul fiind utilizat în prezenţa unor substanţe organice, este de aşteptat ca acestea să afecteze proprietăţile de permeabilitate a membranei senzorului, influenţînd astfel caracteristicile de funcţionare. În acest sens, s-a studiat funcţia de răspuns a senzorului faţă de oxigen în absenţa şi, respectiv, în prezenţa vaporilor organici menţionaţi, care au servit drept substanţe model. S-au determinat coeficienţii de difuziunie D, şi de permeabilitate P ai oxigenului prin membrana utilizată: polietilenă cu grosime de 10^{-5} m, de producţie indigenă.

Partea experimentală şi rezultate

Senzorul s-a fixat în celula (1) din figura 1. Prin manevrarea potrivită a robinetelor 4 şi 5, s-a lăsat să treacă prin celulă gaz inert liber de oxigen (Ar sau CH_4), ocolind vasul (3) de saturaţie, care conţine derivatul clorurat. După eliminarea completă a oxigenului din celulă, s-a determinat curentul rezidual al senzorului. După aceasta, s-a trecut prin celulă aer şi s-a înregistrat curentul debitat de senzor, în funcţie de timp. Experienţa s-a repetat, în mod identic, saturînd în prealabil cu vapori organici atît gazul inert utilizat, cît şi aerul, făcînd să treacă (prin manevrarea potrivită a robinetelor 4 şi 5) aceste gaze prin vasul de saturaţie (3) cu lichidul organic studiat.

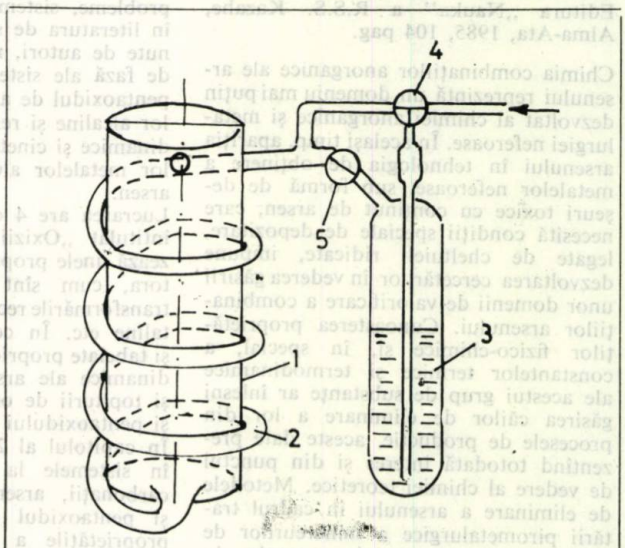


Fig. 1. Celulă de lucru utilizată:
1 — vasul în care se introduce senzorul; *2* — spirală pentru omogenizarea vaporilor produşi; *3* — vasul de saturare cu derivaţi cloruraţi; *4* — robinet cu trei căi; *5* — robinet cu două căi.

Spirala (2) serveşte la omogenizarea amestecului gazos. Curbele $i-t$ s-au înregistrat cu un polarograf tip Radelkis OH-102. Temperatura celulei s-a menţinut constantă la 293 K, cu ajutorul unui termostat.

Chim. ELENA MARIA PICA, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.

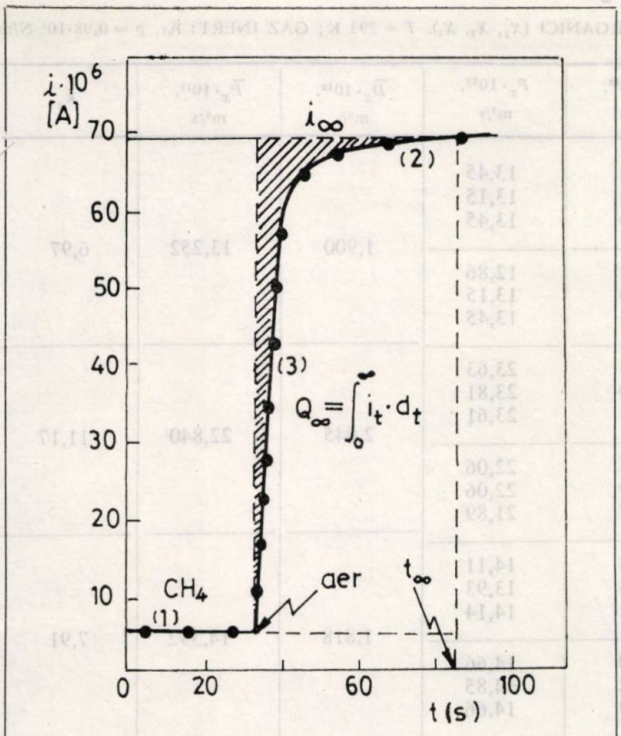


Fig. 2. Relaţia curent-timp pentru un senzor amperometric de oxigen:
1 — curent rezidual; *2* — curent (staţionar); *3* — domeniul nestaţionar.

O curbă tipică curent-timp obţinută este reprezentată în figura 2. Din datele acestor curbe, s-a calculat coeficientul de difuziune şi cel de permeabilitate a oxigenului. Pe baza relaţiei [3—6]:

$$\int_0^t i_t \cdot dt = Q_\infty = i_\infty \left(t_\infty - \frac{b^2}{6D} \right) \qquad (1)$$

s-a obţinut D:

$$D = \frac{b^2 \cdot i_\infty}{6(i_\infty \cdot t_\infty - Q_\infty)} \qquad (2)$$

unde b este grosimea membranei, i_∞ valoarea maximă a curentului debitat de senzor, iar t_∞ timpul corespunzător atingerii valorii i_∞. D se calculează prin metoda grafică [3]. Aria dreptunghiului limitat de dreptele punctate (fig. 2) este egală cu $i_\infty \cdot t_\infty$, iar aria aflată sub curbă cu Q_∞; astfel, aria haşurată este egală cu diferenţa $i_\infty t_\infty - O_\infty$, din numitorul ecuaţiei (2). P s-a calculat folosind relaţia [5, 6]:

$$P = \frac{i_\infty bRT}{zFAp_{O_2}} \qquad (3)$$

unde A este suprafaţa catodului din senzor (aici $A = 19{,}4 \cdot 10^{-8}$ m²), restul notaţiilor avînd semnificaţia cunoscută. La calcularea p_{O_2} în prezenţa vaporilor organici, s-a ţinut seama de tensiunea de vapori a acestora la temperatura respectivă [7]. Astfel, pentru $T = 293$ K şi $p = 0{,}98 \cdot 10^5$ N/m², p_{O_2} în aer saturat cu vapori de CH_2Cl_2 este $0{,}12 \cdot 10^5$ N/m², în aer saturat cu vapori de $CHCl_3$: $0{,}16 \cdot 10^5$ N/m² şi în aer saturat cu vapori de CCl_4: $0{,}17 \cdot 10^5$ N/m². Coeficientul de repartiţie a oxigenului în membrană k s-a calculat din relaţia cunoscută [5, 6]:

$$k = \frac{P}{D} \qquad (4)$$

Aceste mărimi s-au calculat atît în regim de creştere a curentului (gaz inert—aer), cît şi de descreştere (aer—gaz inert). Datele obţinute în absenţa vaporilor organici sînt rezumate în tabelul 1, iar cele în prezenţa acestor vapori în tabelele 2 şi 3.

Analizînd rezultatele înscrise în tabelul 1, se observă că valorile coeficienţilor de difuzie şi de permeabilitate ai oxigenului prin membrană în absenţa vaporilor organici în toate cazurile experimentale sînt aceleaşi, indiferent dacă senzorul se trece din proba lipsită de oxigen în proba cu oxigen, sau invers, din probă cu oxigen în probă lipsită de oxigen.

Tabelul 1

VALORILE D, P, k PENTRU OXIGEN ÎN ABSENŢA VAPORILOR ORGANICI. $T = 293$ K; $p = 0{,}98 \cdot 10^5$ N/m², $p_{O_2} = 0{,}2 \cdot 10^5$ N/m²; GAZ INERT: Ar SAU CH_4; MEMBRANA: POLIETILENĂ, GROSIME 10^{-5} m

Regim de lucru	$i_\infty \cdot 10^6$, A	t_∞, s	$D \cdot 10^{12}$, m²/s	$P \cdot 10^{12}$, m²/s	$\overline{D} \cdot 10^{12}$ m²/s	$\overline{P} \cdot 10^{12}$, m²/s	k
Ar → aer	0,144	32	2,98	2,28			
	0,145	32	3,00	2,29			
	0,144	33	2,99	2,28			
					2,99	2,29	0,77
Aer → Ar	0,145	31	2,98	2,20			
	0,144	30	2,97	2,28			
	0,145	31	2,99	2,29			
CH_4 → aer	0,143	32	2,97	2,26			
	0,142	33	2,95	2,24			
	0,143	32	2,94	2,26			
					2,94	2,25	0,77
Aer → CH_4	0,142	31	2,92	2,24			
	0,142	32	2,92	2,24			
	0,143	31	2,95	2,26			

Tabelul 2

VALORILE D_x, P_x, ŞI k_x PENTRU OXIGEN ÎN PREZENŢA VAPORILOR ORGANICI (X_1, X_2, X_3). $T = 293$ K; GAZ INERT: Ar, $p = 0{,}98 \cdot 10^5$ N/m

Regim de lucru	$i_\infty \cdot 10^6$, A	t_∞, s	$D_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$P_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$\overline{D}_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$\overline{P}_x \cdot 10^{12}$, m²/s	k_x
$ArX_1 \rightarrow AerX_1$	0,46	86	1,92	13,45	1,900	13,252	6,97
	0,45	86	1,94	13,15			
	0,46	85	1,90	13,45			
$AerX_1 \rightarrow ArX_1$	0,44	91	1,88	12,86			
	0,45	91	1,90	13,15			
	0,46	90	1,86	13,45			
$ArX_2 \rightarrow AerX_2$	1,22	120	2,15	23,63	2,045	22,840	11,17
	1,33	119	2,10	23,81			
	1,22	120	2,11	23,61			
$AerX_2 \rightarrow ArX_2$	1,14	122	1,95	22,06			
	1,14	121	1,99	22,06			
	1,13	122	1,97	21,89			
$ArX_3 \rightarrow AerX_3$	0,77	103	1,85	14,11	1,818	14,392	7,91
	0,76	104	1,84	13,93			
	0,77	103	1,81	14,14			
$AerX_3 \rightarrow ArX_3$	0,80	106	1,80	14,66			
	0,81	106	1,82	14,85			
	0,80	105	1,79	14,66			

$X_1 = CH_2Cl_2$; $X_2 = CHCl_3$; $X_3 = CCl_4$

Examinînd datele din tabelele 2 şi 3, se poate observa că valorile coeficienţilor de permeabilitate ai oxigenului prin membrană în prezenţa vaporilor organici P_x sînt mai mari decît în absenţa acestora. Creşterea permeabilităţii oxigenului în prezenţa vaporilor organici se datorează creşterii solubilităţii oxigenului în membrana gonflată sub acţiunea acestor vapori (valorile k din tabelul 1, respectiv, k_x din tabelele 2 şi 3). În schimb, valorile coeficienţilor de difuzie ai oxigenului prin membrană în prezenţa vaporilor organici sînt mai mici decît în absenţa acestora, oxigenul trecînd mai lent prin membrana gonflată. De asemenea, se poate constata că gazul inert utilizat (Ar sau CH_4) nu influenţează semnificativ coeficienţii.

În continuare, s-a determinat comportarea senzorului sub acţiunea vaporilor organici menţionaţi, dar în prezenţa unor cantităţi diferite de oxigen. În acest scop, s-au preparat diferite amestecuri de gaz inert—aer care apoi s-au saturat cu vapori organici. Rezultatele sînt prezentate în figura 3. Se constată din figura 3 că dependenţa $i_\infty = f(p_{O_2})$ este liniară pentru $p_x = 0$ (dreapta 1) şi neliniară dacă în atmosfera examinată sînt prezenţi vapori organici cu $p_x \neq 0$ (curbele *2*, *3* şi *4*). Curbele *2*, *3* şi *4* din figura 3 conduc la concluzia că raportul dintre coeficientul de permeabilitate al oxigenului în prezenţa vaporilor organici şi acelaşi coeficient în absenţa acestor vapori scade cu creşterea presiunii parţiale a oxigenului. Nu

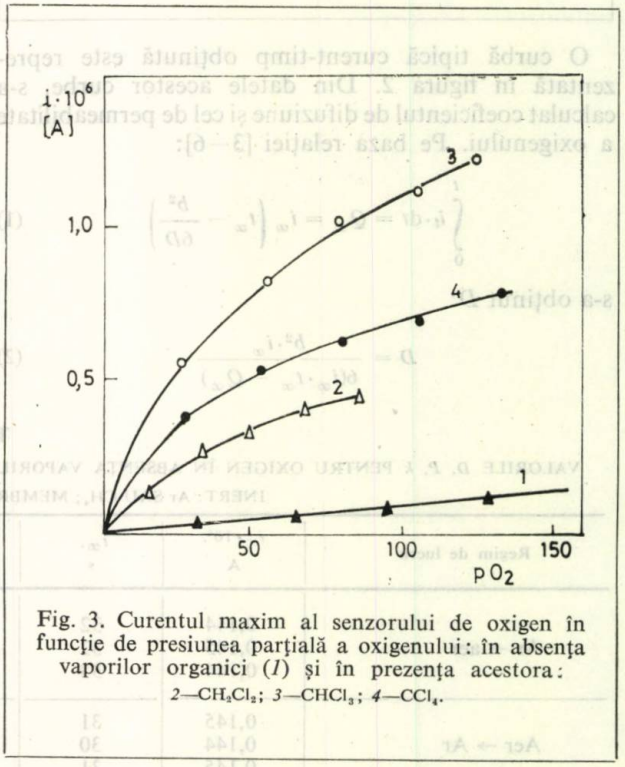


Fig. 3. Curentul maxim al senzorului de oxigen în funcţie de presiunea parţială a oxigenului: în absenţa vaporilor organici (*1*) şi în prezenţa acestora: *2*—CH_2Cl_2; *3*—$CHCl_3$; *4*—CCl_4.

se poate observa o corelaţie simplă între mărimile studiate şi tipul solventuluiui (numărul atomilor de halogen), ceea ce arată că aceste mărimi nu sînt determinate exclusiv de polaritate, masa moleculară etc. a derivatului clorurat şi intervin interacţiuni specifice între derivat şi membrană.

Tabelul 3

VALORILE D_x, P_x ŞI k_x PENTRU OXIGEN ÎN PREZENŢA VAPORILOR ORGANICI (X_1, X_2, X_3) $T = 293$ K; GAZ INERT: CH_4; $p = 0.98.10^5$ N/m².

Regim de lucru	$i_\infty \cdot 10^6$, A	t_∞, s	$D_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$P_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$\overline{D}_x \cdot 10^{12}$, m²/s	$\overline{P}_x \cdot 10^{12}$, m²/s	k_x
$CH_4X_1 \rightarrow AerX_1$	0,48	85	1,96	14,03	1,928	14,06	7,29
	0,47	84	1,98	14,74			
	0,48	85	1,95	14,03			
$AerX_1 \rightarrow CH_4X_1$	0,49	89	1,90	14,32			
	0,48	89	1,87	14,03			
	0,49	90	1,89	14,32			
$CH_4X_1 \rightarrow AerX_2$	1,28	121	2,16	24,77	2,120	23,810	11,23
	1,25	120	2,14	24,19			
	1,26	121	2,12	24,39			
$AerX_2 \rightarrow CH_4X_2$	1,20	123	2,08	23,23			
	1,20	125	2,10	23,23			
	1,19	124	2,12	23,03			
$CH_4X_3 \rightarrow AerX_3$	0,79	105	1,86	14,49	1,815	14,518	7,99
	0,78	105	1,83	14,30			
	0,79	104	1,82	14,49			
$AerX_3 \rightarrow CH_4X_3$	0,80	111	1,79	14,67			
	0,79	110	1,81	14,49			
	0,80	107	1,79	14,67			

$X_1 = CH_2Cl_2$; $X_2 = CHCl_3$; $X_3 = CCl_4$

În concluzie, se poate afirma că vaporii organici menţionaţi influenţează coeficienţii de difuziune şi de permeabilitate ai oxigenului prin membrana studiată. Faptul că valorile D_x sînt mai mici şi, respectiv, P_x mai mari în prezenţa vaporilor organici decît în abenţa acestora se datorează creşterii solubilităţii oxigenului în masa polimerului gonflat. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu unele date din literatură (valoarea coeficientului de repartiţie în membrană este de acelaşi ordin de mărime) [5, 6].

Bibliografie

1. KÉKEDY, L., PIRĂU (PICĂ) E. M., FODOR A. şi POP T., „Senzor pentru măsurarea conţinutului de oxigen", Certificat de inventator nr. 73629/30.X.1979.
2. KÉKEDY, L. şi PIRĂU (PICĂ) E. M., Rev. chim., 27, nr. 3, 1976, p. 245
3. BARRER, R. M., J. Physic. Chem., 61, 1957, p. 178.
4. NOSZTICZIUS, Z., OLÀH K., VAJTA Z., şi PÀLMAI G., Magyar Kemiai Folyoirat, 85, 1979, p. 28.
5. Izydorczyk, J., PODKOWKA J. şi SALWINSKI J. Roczn. chemii Ann. Sov. Chim. Pol., 48, 1974, p. 1341.
6. IZYDORCZYK, J. JODLOWSKI Z., MISNIAKIEWICZ W. şi RASZKA K., Roczn. Chemii. Ann. Soc. Chim. Pol., 50, 1976, p. 281.
7. * * * Landolt-Bornstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Chemie-Astronomie-Geophysik-Technik 6. Auflage II. Band, 2. Teil, Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I. Berlin, Göttingen Heidelberg, Springer Verlag, 1962.

Întrat în redacţie: 7.X.1985

cronică

În cadrul Festivalului Naţional Cîntarea României, s-au desfăşurat la Sibiu, în zilele de 10—12 septembrie a.c., lucrările unui simpozion tehnico-ştiinţific avînd tema:
„Sarcini prioritare în proiectarea, execuţia şi exploatarea utilajelor din industria chimică în lumina Directivelor Congresului al XIII-lea al Partidului Comunist Român, a directivelor stabilite de Congresul ştiinţei şi învăţămîntului".

Simpozionul s-a bucurat de o largă participare, fiind prezenţi reprezentanţi din institute de învăţămînt superior, institute de proiectare şi cercetare, întreprinderi constructoare de maşini, întreprinderi de montaj, combinate chimice şi alte întreprinderi de specialitate din ţară.

La deschiderea lucrărilor simpozionului tov. Morar Pavel din partea institutului a prezentat un scurt istoric al filialei şi realizările obţinute în cei 30 de ani de la înfiinţare.

A urmat apoi susţinerea referatelor de specialitate. S-au prezentat în plen sau pe secţiuni, 40 de lucrări cu problematică diversă, cum ar fi: probleme de rezistenţă, probleme de calcul tehnologic, probleme de control nedistructiv, aspecte privind proiectarea şi execuţia unor utilaje deosebite sau în premieră naţională.

Prin referatele prezentate, precum şi prin discuţiile pe care acestea le-au generat s-au pus în evidenţă şi s-au propus spre aplicare metode moderne de dimensionare şi verificare a secţiunilor în scopul obţinerii unei siguranţe depline în funcţionarea utilajelor şi a unui preţ de cost cît mai scăzut.

Lucrările simpozionului au conferit cadrul unui bogat schimb de experienţă între proiectanţi, executanţi şi beneficiari legat în special de utilaje deosebite sau cu caracter de unicat proiectate şi realizate în ţara noastră.

V. PRĂVARIU

ŞTEFAN TEODORESCU
LAVINIA RUSU

Stabilirea dimensiunilor optim-economice ale recipientelor cilindrice sub presiune cu funduri elipsoidale

C.Z.: 66.023.23

Calculul dimensiunilor optim-economice ale recipientelor cilindrice de presiune, pe criterii economice, este studiat în literatura de specialitate [2,3] de-abia în ultimii ani. Toate metodele sînt de tipul direct, bazate pe ipoteze specifice. De asemenea, metodele sînt diferenţiate din punctul de vedere al structurii calculelor, după tipul închizătoarelor şi al ipotezelor simplificatoare. În acest articol, se prezintă o metodă teoretică, particularizată pentru recipiente cu închizătoare simetrice, de tipul funduri elipsoidale. Metoda este concretizată printr-o aplicaţie numerică, cu elemente date în scopul de a permite efectuarea unor comparaţii.

The calculation of the best economic dimensions of the cylindrical pressure vessels has been lately the subject of several works [2,3]. The methods are based on specific hypotheses. The methods differ from the calculation structure viewpoint depending on the type of head seals and on the simplifying hypotheses. A theoretical method is presented specific to vessels with symmetrical head seals of helical bottom type. The work also presents a digital application with elements given in order to allow some comparisons.

Расчет экономически оптимальных размеров цилиндрических емкостей под давлением на экономических критериях описан в литературе только в последние два года [2,3]. Все методы — прямого типа, основанные на специфических гипотезах. Методы дифференцируются также с точки зрения структуры расчета по типу упрощающих гипотез. В настоящей статье представлен теоретический метод, специфический для емкостей с симметрическими закрывателями, типа эллипсоидного днища. Метод конкретизируется числовым применением, на основе заданных элементов, с целью позволить сопоставление.

Dimensiunile optim-economice ale recipientelor cilindrice de presiune depind de o serie de parametri condiţionali incluşi în trei categorii:

Parametri de tip variabil alternativ, avînd valori diferite, care sînt legaţi de:

— elementele dimensionale [(raza medie — $Rm)_v$, (raza interioară — $R_i)_v$, (lungimea porţiunii cilindrice — $L)_v$ (volumul— $V)_c$];

— forma închizătoarelor [(semisferice)$_c$, (elipsoidale)$_c$, (sferotoroidale)$_c$, (conice cu rază de racordare)$_c$, (plane)$_c$];

— condiţiile de solicitare [(presiunea — $p)_c$, temperatura — $t)_c$, (adaosul de coroziune — $c)_c$];

— caracteristicile de rezistenţă şi tehnologice de fabricaţie [(rezistenţa admisibilă de calcul — $\tau_a)_c$, (cifra de calitate a îmbinărilor sudate — $\varphi)_c$, (coeficienţii de formă pentru închizătoare — K_e, K, M etc.)]$_c$.

În sistematizarea făcută, indicele v simbolizează caracterul variabil, în timp ce indicele c defineşte caracterul constant al parametrilor.

Optimizarea definită ca realizare la consum minim de metal, respectiv la cost minim, presupune stabilirea de valori pentru raze şi lungimi, care în acest caz devin optime (r_{cp} şi L_{op}).

Problema se poate realiza la un nivel general-teoretic, aplicînd conceptul matematic al minimelor legate, care după cum se ştie, implică utilizarea operatorului Lagrange.

În articol se admit următoarele ipoteze:

— Pentru calculul grosimilor mantalelor cilindrice şi ale închizătoarelor (fundurilor) se folosesc relaţiile de calcul din codul API — ASTME, Secţia VIII, ed. 1981.

— Metodologia de calcul este aplicată concret la cazul recipientelor cu închizătoare (funduri) de tip elipsoidal.

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU, Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti.
Ing. LAVINIA RUSU, Combinatul Petrochimic-Brazi.

— În calcul se consideră cazul exact, în care ariile mantalei, respectiv fundului, se calculează după suprafețele mediane respective.

— În porțiunea cilindrică se include și înălțimea cilindrică a fundurilor, adică lungimea L se identifică cu lungimea între liniile de tangență $L_T = L$.

Se fac în plus următoarele precizări:

— Expunerea are un caracter direct aplicativ, deci particularizat în cazul definit prin titlu (optimizarea greutăților, deci a costurilor pentru recipiente cu funduri eliptice).

Expresiile teoretice ale relațiilor sînt particularizate ca structuri și notații.

Pentru ușurarea înțelegerii și aplicării, metoda de calcul este concretizată printr-un exemplu numeric.

Articolul se încheie cu concluzii prezentînd interes tehnico-economic.

O metodă de calcul aproximativă în care se face ipoteza că razele medii R_m și R_{mf} sînt aproximativ egale cu R_i respectiv, cu R_{fi} este prezentată în lucrarea [3].

Metode similare se pot structura în cazurile: recipiente cilindrice cu funduri semisferice, sferotoroidale, conice în variantele de tip simetric alternativ asimetrice.

BAZA TEORETICĂ DE CALCUL

1. Relații pentru calculul grosimilor mantalelor și ale fundurilor

Conform [1], grosimile se determină cu relațiile:

— pentru manta:

$$S_M = \frac{p \cdot R_i}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} + c \qquad (a)$$

— pentru funduri:

$$S_F = \frac{p \cdot R_i}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p} + c \qquad (b)$$

unde: (1)

$$K = \frac{1}{6}\left[2 + \left(\frac{R_i}{h}\right)^2\right] = \frac{1}{6}\left(2 + K_e^2\right) \qquad (c)$$

$$S_F = \frac{p \cdot R_i \left(K_e^2 + 2\right)}{6\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} + c \qquad (d)$$

2. Calculul expresiei funcției de optimizare

Considerînd reperul notat generalizat cu (j), se observă că greutatea (Gj) este proporțională cu volumul de metal (W_j); în consecință dimensiunile optime ale recipientului, respectiv toate dezvoltările de calcul se pot face în funcție de volumul de metal (W).

$$W = f(R_i, L)$$

Volumul de metal aferent porțiunii cilindrice

Conform [2], aria și volumul de metal aferent mantalei se determină cu relațiile:

$$A_M = 2\pi R_m \cdot L = 2\pi\left(R_i + \frac{S_M}{2}\right) \cdot L \qquad (a)$$

$$W_M = A_M \cdot S_M \qquad (b)$$

și, ținînd seama de (la) și (2b):

$$W_M = 2\pi\left(R_i + \frac{S_M}{2}\right) \cdot L \cdot S_M =$$

$$= 2\pi L R_i\left(\frac{p \cdot R_i}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} + c\right) + \qquad (c)$$

$$+ \pi \cdot L\left(\frac{p \cdot R_i}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} + c\right)^2$$

și după operații algebrice:

$$W_M = \frac{2\pi \cdot p}{(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \cdot (\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p) \cdot L \cdot R_i^2 + \qquad (2)$$

$$+ \frac{2\pi \cdot c}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} \cdot (\varphi\sigma_a + 0{,}4\,p) \cdot L \cdot R_i + \pi L \cdot C^2 \qquad (d)$$

Se adoptă notațiile:

$$Ex_1 = \frac{2\pi \cdot p}{(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \cdot (\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p) \qquad (e)$$

$$Ex_2 = \frac{2\pi \cdot c}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p}(\varphi\sigma_a + 0{,}4\,p) \qquad (f)$$

$$Ex_3 = \pi \cdot c^2 \qquad (g)$$

și, înlocuind (2e) (2f) (2g) în (2d), rezultă în final:

$$W_M = Ex_1 \cdot L \cdot R_i^2 + Ex_2 \cdot L \cdot R_i + Ex_3 \cdot L \qquad (h)$$

Volumul de metal aferent fundurilor

Aria (A_F) și volumul de metal (V_F) aferent fundurilor se determină conform [2] cu relațiile:

$$A_F = 2\pi R_m^2 \cdot Ex = 2\pi\left(R_i + \frac{S_M}{2}\right)^2 \cdot Ex \qquad (a)$$

în care Ex se determină cu relația:

$$Ex = 1 + \frac{1 - \varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \qquad (b)$$

unde ε se determină cu relația:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{K_e^2 - 1}}{K_e} \qquad (c)$$

înlocuind (3 c) în (3 b) rezultă:

$$Ex = 1 + \frac{1}{2K_e\sqrt{K_e^2 - 1}} \ln \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 - 1}}{K_e - \sqrt{K_e^2 - 1}} \qquad (d)$$

respectiv:

$$W_F = A_F \cdot S_F \qquad (e)$$

Înlocuind în continuare relaţiile (3a), (1a), (1b), (3d) în relaţia (3e), aceasta capătă expresia:

$$W_F = 2\pi\left(R_i + \frac{S_M}{2}\right)^2 Ex \cdot S_F =$$

$$= 2\pi\, Ex\left[R_i + \frac{p \cdot R_i}{2(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)} + \frac{c}{2}\right]^2 \cdot$$

$$\cdot\left(\frac{p \cdot R_i \cdot K}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p} + c\right) \quad \text{(f)}$$

şi, după operaţii algebrice, rezultă: (3)

$$W_F = 2\pi \cdot Ex \cdot p \cdot K \frac{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}1\,p}{(\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \cdot R_i^3 +$$

$$+ 2\pi \cdot Ex \cdot c \frac{(\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}1\,p)^2}{(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \cdot$$

$$\cdot\left[1 + \frac{p \cdot K(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)}{(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)^2}\right] \cdot R_i^2 + 2\pi \cdot Ex \cdot c^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}1\,p}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p}\left[1 + \frac{pK(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p}{4(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)^2}\right] \cdot$$

$$\cdot R_i + \frac{\pi \cdot Ex \cdot c^3}{2} \quad \text{(g)}$$

Se adoptă notaţiile de calcul:

$$Ex_4 = 2\pi \cdot Ex \cdot p \cdot K \frac{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p}{(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \quad \text{(h)}$$

$$Ex_5 = 2\pi \cdot Ex \cdot c \frac{(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)^2}{(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)^2} \cdot$$

$$\cdot\left[1 + \frac{p \cdot K(\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}6\,p)}{(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)^2}\right] \quad \text{(i)}$$

$$Ex_6 = 2\pi \cdot Ex \cdot c^2 \frac{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p}{\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p} \cdot$$

$$\cdot\left[1 + \frac{p \cdot K(\varphi\sigma_a - 0{,}6\,p)}{4\,(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)^2}\right] \quad \text{(j)}$$

$$Ex_7 = \frac{\pi}{2} Ex \cdot c^3 \quad (k)$$

Înlocuind relaţiile (3h) — (3k) în relaţia (3f), se obţine în final:

$$W_F = Ex_4 \cdot R_i^3 + Ex_5 \cdot R_i^2 + Ex_6 \cdot R_i + Ex_7 \quad \text{(1)}$$

Funcţia de optimizare $f(R_i, L)$ — volumul minim $W = W_M + W_F$ se determină cu relaţia:

$$f(R_i, L) = W = W_M + W_F \quad \text{(a)}$$

şi, înlocuind (2h) şi (3l) în (4a), se obţine: (4)

$$f(R_i, L) = Ex_1 \cdot L \cdot R_i^2 + Ex_2 \cdot L \cdot R_i + Ex_3 \cdot L +$$

$$+ Ex_4 \cdot R_i^3 + Ex_5 \cdot R_i^2 + Ex_6 \cdot R_i + Ex_7 \quad \text{(b)}$$

3. Calculul parametrilor funcţiei de legătură $\varphi(R_i, L)$

Funcţia de legătură se stabileşte considerînd volumul total V_R conform dezvoltărilor:

$$\varphi(R_i, L) = V_c + V_F = V_R \quad \text{(a)}$$

unde

V_c este volumul zonei cilindrice:

$$V_c = \pi \cdot R_i^2 \cdot L \quad \text{(b)}$$

V_F — volumul zonei bombate a fundurilor: (5)

$$V_F = \frac{4}{3}\frac{\pi R_i^3}{K_e} \quad \text{(c)}$$

înlocuind (5b) şi (5c) în (5a) rezultă:

$$\varphi(R_i, L) = V_c + V_F = V_R = \pi R_i^2 \cdot L + \frac{4}{3}\pi\frac{R_i^3}{K_e} \quad \text{(d)}$$

4. Calculul funcţiei Lagrange $\Phi(R_i, L_i, \lambda)$

Sistemul de ecuaţii cu derivate parţiale

Funcţia Lagrange are expresia:

$$\Phi(R_i, L, \lambda) = f(R_i, L) - \lambda[\varphi(R_i, L) - V_R] \quad \text{(a)} \quad (6)$$

Ţinînd cont de (4b) şi (5d), rezultă:

$$\Phi(R_i, L, \lambda) = Ex_4 \cdot R_i^3 + (Ex_1 \cdot L + Ex_5) R_i^2 +$$

$$+ (Ex_2 \cdot L + Ex_6) R_i + Ex_3 \cdot L + Ex_7 -$$

$$- \lambda\left(\pi R_i^2 \cdot L + \frac{4}{3}\pi\frac{R_i^3}{K_e} - V_R\right) \quad \text{(b)}$$

Sistemul de ecuaţii cu derivate parţiale este:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial R_i} = 3Ex_4 \cdot R_i^2 + 2(Ex_1 \cdot L + Ex_5) \cdot R_i +$$

$$+ (Ex_2 \cdot L + Ex_6) - \lambda\left(2\pi R_i \cdot L + 4\pi\frac{R_i^3}{K_e}\right) = 0 \quad \text{(a)}$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial L} = Ex_1 \cdot R_i^2 + Ex_2 \cdot R_i + Ex_3 - \lambda\pi R_i^2 = 0 \quad \text{(b)} \quad (7)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda} = -\left(\pi R_i^2 \cdot L + \frac{4}{3}\pi\frac{R_i^3}{K_e} - V_R\right) = 0 \quad \text{(c)}$$

Relaţiile de verificare a existenţei extremelor

Pentru verificare, se scriu ecuaţiile de gradul doi generalizate cu derivate parţiale:

$$d^2\Phi(R_i, L, \lambda) = \frac{\partial^2\Phi}{\partial R_i^2} \cdot dR_i^2\Big|_{P_0} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial L^2} dL^2\Big|_{P_0} +$$

$$+ \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2} d\lambda^2\Big|_{P_0} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial L \partial R_i} \mathrm{d}L\mathrm{d}R_i\Big|_{P_0} +$$

$$+ \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\partial L} \mathrm{d}\lambda\mathrm{d}L\Big|_{P_0} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial R_i\partial\lambda} \mathrm{d}R_i\mathrm{d}\lambda\Big|_{P_0} \quad \text{(a)}$$

unde:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial R_i^2} = 6Ex_4 \cdot R_i + 2(Ex_1 \cdot L + Ex_5) - \quad (8)$$

$$- \lambda\left(2\pi L + 8\pi\frac{R_i}{K_e}\right) \quad \text{(b)}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial L^2} = 0 \quad \text{(c)}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2} = 0 \qquad (d)$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial L\partial R_i} = 2Ex_1 \cdot R_i + Ex_2 - 2\pi\lambda \cdot R_i \qquad (e)$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\partial L} = -\pi R_i^2 \qquad (f)$$

$$\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial R_i\partial\lambda} = -2\pi R_i \cdot L - 4\pi\frac{R_i^2}{K_e} \qquad (g)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații

Din (7c) rezultă:

$$\pi R_i^2 \cdot L + \frac{4}{3}\pi\frac{R_i^3}{K_e} - V_R = 0 \qquad (a)\ (9)$$

care, explicitat în L, devine:

$$L = \frac{V_R}{\pi R_i^2} - \frac{4}{3}\frac{R_i}{K_e} \qquad (b)$$

Din (7b) rezultă:

$$Ex_1 = R_i^2 + Ex_2 \cdot R_i + Ex_3 - \lambda\pi R_i^2 = 0 \qquad (a)$$

care, explicitat în λ, devine: (10)

$$\lambda = \frac{Ex_1}{\pi} + \frac{Ex_2}{\pi R_i} + \frac{Ex_3}{\pi R_i^2} \qquad (b)$$

Se introduc (9 b) și (10 b) în (7 a) și, după operații algebrice, se obține în fiinal:

$$\left(3Ex_4 - 4\frac{Ex_1}{K_e}\right)R_i^2 + \left(2Ex_5 - \frac{8}{3}\frac{Ex_2}{K_e}\right)R_i - \frac{2V_R Ex_3}{\pi R_i^3} - \frac{V_3 \cdot Ex_2}{\pi R_i^2} + Ex_6 - \frac{4}{3}\frac{Ex_3}{K_e} = 0 \qquad (c)$$

Se adoptă pentru grupările de termeni notațiile:

$$Ex_8 = 3Ex_4 - \frac{4}{K_e}Ex_1 \qquad (a)$$

$$Ex_9 = 2\,Ex_5 - \frac{8}{3}\cdot\frac{Ex_2}{K_e} \qquad (b) \qquad (11)$$

$$Ex_{10} = Ex_6 - \frac{4}{3}\frac{Ex_3}{K_e} \qquad (c)$$

Înlocuind (11b) ÷ (11c) în (11a), după operațiile algebrice, rezultă în final:

$$\pi \cdot Ex_8 \cdot R_i^5 + \pi \cdot Ex_9 \cdot R_i^4 + \pi \cdot Ex_{10} \cdot R_i^3 - V_R Ex_2 \cdot R_i - 2V_R \cdot Ex_3 = 0 \qquad (12)$$

APLICAȚIE NUMERICĂ

Pentru ușurința înțelegerii și concretizare, metoda se aplică numeric. Pentru a permite evidențierea unor concluzii se rezolvă același exemplu ca și în lucrarea [2] pentru care se cunosc: Volumul $V_R = 50 \cdot 10^9$ mm³; presiunea $p = 8$ bar $= 0{,}8$ MPa; rezistența admisibilă de calcul $\varphi_a = 216{,}6$ MPa, coeficientul de calitate a îmbinărilor sudate $\varphi = 0{,}9$; adaosul de coroziune $c = 2$ mm, coeficientul de elipticitate $ke = 2$; coeficientul de rezistență pentru funduri eliposidale $K_e = 1$.

Rezolvare

Valorile numerice ale expresiilor $Ex_1 \div Ex_{10}$:

$Ex_1 = 0{,}0259$; $Ex_2 = 12{,}618$; $Ex_3 = 12{,}566$;

$Ex_4 = 0{,}0357$; $Ex_5 = 17{,}480$; $Ex_6 = 34{,}787$;

$Ex_7 = 17{,}34$; $Ex_8 = 0{,}0553$; $Ex_9 = 18{,}136$

$Ex_{10} = 26{,}409$

Ecuația de optimizare este:

$$0{,}1737\,R_i^5 + 56{,}976\,R_i^4 + 82{,}966\,R_i^3 - 6{,}309 \cdot 10^{11}\,R_i - 1{,}256 \cdot 10^{12} = 0$$

— raza optimă interioară teoretic necesară $R_it = 1305{,}714798$ mm); — raza optimă interioară reală (standardizată) $R_i = 1300$ mm,

— raza medie a cilindrului $Rm_M = Ri + \frac{SM}{2} = 1\,300 + \frac{8}{2} = 1304$ mm,

— raza medie a fundului — $Rm_F = Ri + \frac{SF}{2} = 1\,300 + \frac{8}{2} = 1304$ mm,

— înălțimea bombată a fundurilor (conform STAS 7 949/75) $h_b = \frac{Di}{4} = 650$ mm,

— înălțimea cilindrică a fundurilor (conform STAS 7 949/75) $h_c = 200$ mm,

— lungimea între liniile de tangetă $L_T = L = 8\,550$ mm

— lungimea mantalei $L_M = L - 2h_c = 8\,550 - 2\,200 = 8150$ mm

Concluzii

Pe marginea celor redate se pot trage următoarele concluzii:

— Calculul de optimizare a dimensiunilor, aplicînd metoda extremelor legate, are o fundamentare teoretică mai elevată. În același timp, este mai dificil de aplicat decît metoda directă [3].

— Stabilirea dimensiunilor optim-economice cu metoda minimelor legate (folosind operatorul Lagrange) este mai precisă, dar mai laborioasă și mai dificil de înțeles decît metoda directă prezentată în lucrarea [3].

— Analizînd comparativ cele două metode se pot sublinia în plus:

— metoda de calcul folosind teorema minimelor legate poate fi avantajoasă din punctul de vedere al dezvoltării de calcul, considerînd cazul recipientelor cu închizătoare de tip special (asimetrice, simetrice de formă specială etc.);

— metoda de calcul propusă a fost aplicată pentru un recipient de butan ($V = 50$ m^3) avînd parametrii dimensionali-constructivi, de solicitare, tehnologici — de fabricaţie şi de calitate de material identici cu cei din exemplul analizat în [3].

S-a adoptat acestă rezolvare în scopul de a permite efectuarea unei analize comparative între metoda aproximativă (adoptînd ipoteza $R_m = R_i$ [3]) şi cea teoretică, mai precisă, considerînd ipoteza $\left(R_m = R_i + \frac{SM}{2}\right)$.

Din compararea celor două metode, rezultă că metoda redată în articol este mai laborioasă decît cea prezentată în [3]. Atributul se justifică considerînd numărul mare al expresiilor grupărilor de termeni; complexitatea expresiilor pentru grupările de termeni; gradul mai mare al ecuaţiei de optimizare (gradul 5 pentru metoda prezentă şi gradul 4 pentru metoda expusă în [3]).

De asemenea rezultă că metoda mai exactă, redată în articol, conduce la lungimi cilindrice mai mari, respectiv la raze mai mici decît cele obţinute cu metoda aproximativă,

Formulările expuse trebuie apreciate ca avînd o valoare relativă, ţinînd seamă de rotunjirile care se operează pentru raze, în scopul adoptării unor diametre standardizate pentru funduri.

Bibliografie

1. * * * ASTME-API Code Secţion VIII, Divizione 1, ed. 1981.
2. TEODORESCU, Ş., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 9, 1983,p 845.
3. TEODORESCU, Ş., „Calculul utilajului chimic şi petrochimic", 3, Institutul de Petrol şi Gaze—Ploieşti, 1975.

Intrat în redacţie: 27.III.1986

recenzii

M. MACAROVICI, Z. HEGEDUS, E. J. POPOVICI, M. ANECULAESE. **Reacţii chimice în stare solidă**, Seria Tehnica la zi, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, 81 pag.

Lucrarea prezintă domeniul reacţiilor în care atît reactanţii cît şi produsele de reacţie se află în stare solidă. Deşi există multe exemple de reacţii chimice în fază solidă utilizate de foarte multă vreme (obţinerea cimentului, a materialelor ceramice, pulberile luminescente etc.), fundamentarea teoretică a domeniului s-a făcut începînd cu 1920.

Cartea, structurată în 8 capitole, prezintă în primul capitol generalităţi privind reacţiile chimice în stare solidă, enumerînd fenomenele spre care trebuie îndreptată atenţia cercetătorilor în studiul acestor tipuri de procese — difuzia particulelor prin reţeaua cristalului real şi reacţia chimică propriu-zisă. Reacţia chimică propriu-zisă este dependentă de suprafaţa de contact, de temperatură, de presiune. Pentru descifrarea mecanismului reacţiei, au fost puse la punct o serie de metode specifice domeniului, sau adaptate. Reacţiile chimice în stare solidă conduc la produse de mare valoare economică, imposibil de obţinut pe altă cale. În capitolele următoare sînt prezentate detaliat aspectele enumerate în capitolul introductiv. Cristalul ideal reprezintă o stare limită a materiei, realizabilă numai la temperatura de zero absolut şi agitaţia şi impurităţile înglobate sînt factorii determinanţi ai structurii cristalelor reale, generatorii defectelor şi imperfecţiunii acestora. Sînt prezentate principalele grupe de defecte:

a) defecte punctuale (vacanţe reticulare, particule în poziţii interstiţiale, defecte datorate impurităţilor);

b) defecte liniare (dislocaţii liniare, dislocaţii elicoidale);

c) defecte superficiale;

d) defecte de volum.

Reacţiile în stare solidă sînt strîns legate de posibilitatea formării soluţiilor solide de către compuşi izomorfi sau prin transformări polimorfe.

Capitolul al 3-lea abordează fenomenul de difuzie, prin care are loc migrarea atomilor sau ionilor interstiţiali şi a vacanţelor de-a lungul unor trasee favorizate energetic, spre locul de reacţie. Difuzia în reacţiile în stare solidă este o difuzie de volum sau intracristalină, în care particulele migrează la limita de separaţie a două reţele cristaline. Sînt prezentate modele care explică modul de desfăşurare a difuziei.

Capitolul următor se ocupă cu reacţia chimică în stare solidă: viteza reacţiei solid-solid depinde, în principal, de viteza de transport a reactanţilor prin stratul de produs de reacţie. Sînt trecute în revistă principalele tipuri de reacţii în stare solidă, precum şi mecanismele de difuzie corespunzătoare.

Termodinamica şi cinetica reacţiilor chimice în stare solidă scoate în evidenţă cîteva particularităţi ale acestor procese. Variaţiile de entropie sînt mici şi se poate afirma că reacţiile în stare solidă termodinamic posibile sînt numai cele exoterme şi, de asemenea, că reacţiile nu se desfăşoară la echilibru, ci sînt reacţii ireversibile. Cinetica reacţiilor în stare solidă este controlată de difuzie. Sînt prezentate modele care descriu modul de evoluţie a procesului în timp. Cunoaşterea factorilor care influenţează reacţiile chimice în stare solidă: starea iniţială a reactanţilor, compoziţia chimică şi granulometrică a amestecului de reactanţi, presiunea şi temperatura de reacţie, permit obţinerea de produşi cu compoziţie cunoscută, Aceste aspecte sînt prezentate în capitolul al 6-lea.

Pentru urmărirea reacţiilor chimice între partenerii aflaţi în stare pulverulentă este necesar un sistem analitic complex, care cuprinde: analiza chimică, analiza termică, analiza röentgenocristalografică, analiza spectrelor în IR, UV şi vizibil şi analiza compoziţiei fazale (microsondajele electronice). Aceste metode de urmărire sînt detaliate în capitolul al 7-lea.

Ultimul capitol prezintă o serie de produse la a căror obţinere intervin, într-o mare măsură, reacţiile chimice în fază solidă: sticlele, masele ceramice (faianţă şi porţelanuri, materiale refractare), cimentul, pigmenţii, materialele pentru electronică şi electrotehnică (materiale electroceramice, ferite, substanţe luminiscente).

Lucrarea, elaborată într-un stil uşor, accesibil şi concis, suscită interesul tuturor acelora dornici să cunoască un capitol înteresant al reacţiilor chimice, reacţii între substanţe în stare solidă.

S. COCA

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Perspectivele producției de catalizatori în țările Europei Occidentale

Conform prognozei întocmite de firma Frost and Sullivan, vînzările de catalizatori în țările Europei Occidentale în anul 1990 vor ajunge la 1,2 mrd. dolari, comparativ cu 0,885 mrd. dolari realizați în anul 1984.

Principalul domeniu consumator de catalizatori este industria chimică, unde vînzările de catalizatori au reprezentat 605 mil. dolari în anul 1984 și se prevede să ajungă la 633 mil. dolari în anul 1990.

Se preconizează că în viitor, dată fiind reducerea nivelului producției unor produse petrochimice, ca: metanol, oxid de etilenă, unii polimeri etc., rolul catalizatorilor se va reduce.

Începînd cu anul 1988, în țările Pieței comune europene va intra în vigoare sistemul generalizat de control al emisiilor poluante din gazele de eșapament ale automobilelor. Acest fapt va impune creșterea cantității de catalizatori pentru convertoarele auto de la 0,5 mil. buc. convertoare în 1985, la 4,5 mil. buc. în 1990. Se prevede că 3/4 din sporul de catalizatori în perspectiva anului 1990 se va datora noilor cereri de catalizatori pentru purificarea gazelor de eșapament ale automobilelor.

La nivelul anului 1990, structura vînzărilor de catalizatori va fi în Europa Occidentală următoarea:

— în industria chimică 52%

din care:

— pentru procese de polimerizare 20%
— pentru procese de oxidare 10%
— pentru procese de hidrogenare 5%
— în industria automobilelor 28%
— în prelucrarea țițeiului 20%

din care:

— la reformarea catalitică 9%
— la hidrocracare 7%

În prezent, 33% din totalul producției de catalizatori a Europei Occidentale sînt asigurate de R. F. Germania.

Elveția este prima țară din Europa care a impus introducerea benzinei fără plumb pe piața comercială concomitent cu obligativitatea prevederii convectoarelor catalitice pentru noile automobile.

Standardele pentru calitatea gazelor de eșapament, care au fost stabilite în Elveția sînt similare cu cele ce se aplică în S.U.A. din anul 1983. Decizia de introducere a convertoarelor catalitice a fost întîrziată pînă în momentul în care benzina fără plumb a fost larg disponibilă în Elveția.

B.I.K.I. nr. 31 (5920), 15 mart. 1986 și
Hydrocarbon Processing, 65, nr. 3, mart. 1986, p. 13.

G.M.

Evoluții în industria mondială de amoniac

Industria amoniacului se situează printre cele mai mari sectoare ale pieței comerciale, iar după volumul produselor obținute, ocupă locul al 2-lea după extracția cărbunelui. Numai în S.U.A., vînzările de amoniac au reprezentat 90 mil. dolari, extrapolînd această valoare la capacitatea totală ce va fi instalată în anii viitori, se ajunge la un volum al producției de 240 mrd. dolari.

Consumul mondial de NH_3 a crescut în medie cu 6,4% în perioada 1965—1975 și 5,2% în ultimii 10 ani. Vînzările au ajuns la 66 mil. t în anul 1985.

Capacitatea mondială a crescut cu 50 mil. t în ultimii 10 ani, ajungînd la 114 mil. t așa cum rezultă din tabeul 1 (mii t s.a.)

Tabelul 1

	1974—1975	1976—1981	1984—1985
Total mondial	64,4	102,5	114,3
Țări dezvoltate industrial	34,0	40,6	37,1
Țări în curs de dezvoltare	7,8	19,0	23,3
Țări socialiste	12,6	42,8	53,8

Distribuția geografică a capacităților de producție a amoniacului este inegală, deoarece conjunctura economică nefavorabilă din S.U.A., Japonia, Europa de Vest a dus la reducerea capacității de producție cu 12 mil. t amoniac/an, țările amintite devenind importatoare de NH_3.

Aproximativ 85% din cantitatea de amoniac produs sînt dirijate spre fabricarea îngrășămintelor chimice, procent ce va crește în viitor din cauza cererilor mari de îngrășăminte în agricultura țărilor în curs de dezvoltare, necesare pentru rezolvarea problemei hranei populației.

Consumul mondial de îngrășăminte cu azot este redat în tabelul 2 (mil. t s.a.).

Tabelul 2

	1974—1975	1976—1981	1984—1985
Total mondial din care:	38,6	60,7	65,8
— țări dezvoltate industrial	17,1	23,0	23,6
— țări în curs de dezvoltare	6,7	12,2	14,4
— țări socialiste	14,8	25,6	27,8

Se prognozează pentru perioada viitoare creșterea consumului mondial de amoniac (pentru îngrășămintele azotoase) cu un ritm anual de 5% (ritm valabil pentru următorii 10 ani), ritm inegal, negativ chiar, în țările OECD și puternic pozitiv în țările în curs de dezvoltare.

Descentralizarea capacității de fabricație s-a făcut puternic simțită după anul 1970, cînd producția s-a redus cu 20 mrd. dolari în țările OECD; majorarea capacității de fabricație a avut loc în țările socialiste, OPEC și în țările în curs de dezvoltare, ca urmare a unor politici agro- și socioeconomice; ca efect suplimentar, această dezvoltare a avut caracter destabilizant asupra prețului și a modificat modelele tradiționale de comerț.

Disponibilul de export al țărilor OECD s-a redus continuu, cu excepția Canadei, care își construiește încă instalații de amoniac cu o capacitate suplimetară de 4 mil. t.

Comerțul mondial cu îngrășăminte pe bază de azot este estimat la 2,8 mrd. dolari, fiind dirijat cu prioritate către India și China. Importul țărilor socialiste se va reduce treptat, paralel cu punerea în funcțiune a unor noi capacități. Comerțul mondial va rămîne pentru următorii 5 ani la nivelul a 200—220 mil. t.

Hydrocarbon Processing 65, nr. 1, p. 98.

G.M.

Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte chimice (mil. t ş.a).

	1980/81	1981/82	1982/83	1983/84	1984/85
A. PRODUCŢIA					
Îngrăşăminte cu azot	62,9	61,7	63,5	68,5	74,7
I	35,6	34,0	34,2	37,1	41,2
II	27,3	27,7	29,3	31,3	33,5
Îngrăşăminte cu fosfat	33,6	30,9	31,3	33,8	35,6
I	22,3	18,8	19,1	21,0	22,8
II	11,5	12,2	12,3	12,5	12,8
Îngrăşăminte cu potasiu	27,6	26,0	24,5	27,8	28,9
I	16,0	14,0	12,9	15,1	15,6
II	11,5	11,9	11,5	12,8	13,3
TOTAL ($N+P_2O_5+K_2O$)	124,3	118,6	119,4	130,0	139,2
I	73,9	66,9	66,2	73,2	79,6
II	50,4	51,7	53,1	56,8	59,6
B. CONSUMUL					
Îngrăşăminte cu azot	60,5	60,4	61,1	67,1	70,6
I	34,6	34,5	33,7	36,9	39,1
II	26,0	25,9	27,4	30,2	31,5
Îngrăşăminte cu fosfat	31,6	30,8	30,7	33,7	34,1
I	19,9	18,5	18,1	19,2	20,2
II	11,6	12,3	12,6	13,5	13,9
Îngrăşăminte cu potasiu	24,2	23,7	22,7	25,5	25,9
I	15,4	14,3	11,8	14,8	15,4
II	8,8	9,4	9,0	10,5	10,5
TOTAL ($N+P_2O_5+K_2O$)	116,3	114,9	114,5	125,3	130,6
I	69,7	67,3	65,6	70,9	74,1
II	46,4	47,6	48,9	54,4	55,9

Nota: I — ţări cu economie de piaţă, II — ţări cu economie planificată.

Fertilizer International nr. 229, 3 iulie 1986, p. 3.

Creşterea consumului de îngrăşăminte chimice în perioada 1983/1984—1987/1988

The International Industry Association prin Economics Commitee a elaborat recent un raport referitor la consumul şi producţia de îngrăşăminte chimice pe plan mondial la orizontul anului 1988. Conform acestui raport, America Latină va fi zona cu o creştere sensibilă a consumului de îngrăşăminte chimice în 1988, faţă de 1983.

Tabelul 1

Prognoza creşterii ritmului mediu anual al consumului de îngrăşăminte chimice ($N + P_2O_5 + K_2O$) în perioada 1983/1984—1987/1988

Regiunea	Ritm mediu anual, %	Surplus sau deficit de acid fosforic în anul 1987/1988, mii t P_2O_5	Surplus sau deficit de îngrăşăminte cu azot în anul 1987/1988, mii t N
America Latină	10,5	—700	+300
America de Nord	2,0	+5 000	—300
Africa	8,0	+3 500	—500
Asia de Sud	10,0	—	—
Asia de Sud Est	5,0	—2 200	—2 500
Ţării socialiste din Asia	3,2	—1 200	—2 800
Ţării socialiste din Europa	3,8	—800	+3 500
Europa de vest	1,0	—700	—1 100
Oceania	...	—100	—150
Orientul Apropiat	4,5	—500	+100
Media mondială	3,5	—	—
Balanţa mondială	—	+2 500	—1 000

Consumul total de îngrăşăminte $N + P_2O_5 + K_2O$ la nivelul anului 1987/1988 este estimat să ajungă la 143,52 mil. t, faţă de 125,41 mil. t înregistrat în 1983/1984 (tabelul 1). Balanţa între ofertă şi cerere, la îngrăşămintele cu azot, rămîne la nivelul anilor 1987/1988 negativă (tabelul 1), comparativ cu situaţia actuală, cînd balanţa este excedentară. Ţările socialiste din Europa rămîn principalul ofertant de îngrăşăminte pe bază de azot; surplusul lor de îngrăşăminte se va reduce spre sfîrşitul anilor '80 la 3,5 mil. t. În ceea ce priveşte acidul fosforic, surplusul mondial de producţie va atinge 2,4 mil. t în 1987/1988 determinînd ca oferta de îngrăşăminte fosfatice, în perioada 1988/1989 să depăşească cererea cu 1,17 mil. t K_2O, se întregeşte astfel tabloul evoluţiei producţiei şi necesarului de îngrăşăminte chimice pe bază de azot şi fosfor, în perspectiva următorilor ani.

Fertilizer International nr. 218, 16 ian. 1986, p. 14.

G.M.

Petrochimia din Arabia Saudită — rezultat al colaborării internaţionale

Arabia Saudită se impune din ce în ce mai mult, printre ţările producătoare şi exportatoare de produse petrochimice. Evident, existenţa bogatelor resurse naturale au favorizat dezvoltarea industriei petrochimice, dar şi politicile guvernamentale de facilitare a realizării unor investiţii împreună cu parteneri externi au făcut ca rezultatele să fie spectaculoase. În tabelul 1 se prezintă structura şi profilul de fabricaţie ale firmei Sabic-caracteristică pentru explicarea dinamicii foarte vii a industriei petrochimice şi importanta firmă cu profil petrochimic din Arabia Saudită.

Tabelul 1

STRUCTURA ȘI PROFILUL DE PRODUCȚIE AL FIRMEI „SAUDI BASIC INDUSTRIES CORP"- SABIC

Firma și anul înființării	Partener (asociat)	Produse fabricate	Capacitate anuală de producție, t	Data punerii în funcțiune
Al-Jubail				
Sadaf-Saudi Petrochemical Co (28.9.1980)	50% Pecten Arabian (100% Shell Oil Co)	etilenă,	656.000	tr. IV. 1984
		percloretilenă	454 000	dec. 1984
		etanol	281 000	tr. II. 1985
		stiren	295 000	tr. II. 1985
		sodă caustică	377 000	tr. II. 1985
Kemya-Al-Jubail Petrochemical Co. (24.4.1980)	50% Exxon Chemical Arabia Inc. (100% Exxon Chemical Co)	LLPDE	270 000	fine 1984
		HDPE		
Petrokemya-Arabian Petrochemical Co. (20.5.1981)	100% Sabic	etilenă	500 000	iunie 1985
		butenă-1	50—70 000	. . .
Proiect polistiren	100% Petrokemya	PS antișoc	80 000	1987/1988
		PS expandat	20 000	1987/1988
Ibn-Hayyan-National Plastic Co. (18.12.1983)	15% Lucky Gruppe, Coreea de Sud	Clorură de vinil	300 000	sem. II. 1986
		PVC	200 000	sem. II. 1986
Sharq-Eastern Petrochemical Co (23.5.1981)	50% Saudi Petrochemical Develop. Co. (consorțiu japonez sub conducerea firmei Mitsubishi)	etilenglicol	300 000	tr. III. 1985
		dietilenglicol	30 000	tr. III. 1985
		trietilenglicol	1 500	tr. III. 1985
		LLDPE	130 000	tr. III. 1985
Ar-Razi-Saudi Methanol Co (24.11.1979)	50% Saudi Arabia metanol Methanol Co (consorțiu japonez conducerea de Mitsubishi Gaz Co)		600 000	april. 1983
Ibn-Sina-National Methanol Co. (3.2.1981)	50% CTE Ltd (25% Celanese Chemical Co și Texas Eastern Arabia Ltd)	metanol	650 000	iunie 1984
Ibn-Zahr-Saudi European Petrochemical Co. (16.12.1984)	10% Neste Oy	MTBE	500 000	1988
	10% Eni Chem Polimeri	butadienă	125 000	. . .
	10% Arab Petroleum Investment Corp.	butenă-1	80 000	. . .
Samad-Al-Jubail Fertilizer Co. (4.12.1979)	50% Taiwan Fertilizer Co	amoniac	330 000	mart. 1983
		uree	500 000	mart. 1983
Gas-National Industrial Gases Co (14.2.1983)	30% capital al firmelor naționale	oxigen	430 000	1984
		azot	146 000	1985
Ibn-Al-Baytar-National Chemical Fertilizer Co (10.4.1985)	50% Safco	amoniac	500 000	1988
Yanbu				
Yanpet-Saudi Yanbu Petrochemical Co (19.4.1980)	50% Mobil Yanbu Petro. chemical Co (100% Mobil Oil Corp. S.U.A.)	etilenă	455 000	dec. 1984
		etilenglicol	220 000	tr. III. 1985
		LI DPE	205 000	dec. 1984
		HDPE	91 000	. . .
Al-Damman				
Safco-Saudi Arabiyn Fertilier Co (1965)	10% colaboratori, 49% acționari din Arabia Saudită	amoniac	220 000	mart. 1970
		uree	330 000	mart. 1970
		acid sulfuric	100 000	mart. 1970
		melamină	20.000	fine 1985

Chemische Industrie nr. 1. ian. 1986, p. 24—25.

G. M.

Sulful elementar utilizat în agricultură

Sulful elementar ca îngrăşământ chimic. După cum este cunoscut, sulful elementar este utilizat ca fungicid şi pesticid, dar el poate fi folosit, de asemenea, şi direct, ca îngrăşământ chimic, încorporat în recepturi.

În Canada, se utilizează direct sulful, ca îngrăşământ chimic, acesta avînd o puritate de 90—98%.

În sol, sulful elementar este convertit de microorganisme la acid sulfuric, acesta la sulfiţi, care sînt apoi asimilaţi de plante; dimensiunea particulei de sulf determină timpul necesar ca acesta să devină disponibil ca îngrăşământ după aplicare în sol, de aceea, se controlează fineţea materialului.

Sulful elementar poate fi aplicat direct pe sol ca îngrăşământ, sau în suspensie ce conţine 52 sau 74% sulf elementar. De cele mai multe ori, sulful este combinat cu alte produse, înaintea aplicării amoniacului sau altor tipuri de îngrăşăminte chimice. Sub formă solidă, sulful se poate combina cu multe materiale, ca îngrăşăminte, microîngrăşăminte sau materiale inerte; pe această bază pot fi aşteptate noi şi numeroase dezvoltări.

Amestecarea cu alte îngrăşăminte chimice. Amestecarea se face uşor, cu cele mai multe tipuri de îngrăşăminte chimice. Ca tehnică, se poate pulveriza sulful topit peste îngrăşămintele chimice, în faza de granulare a acestora. La amestecarea în vrac se încearcă să se folosească bentonita ca auxiliar de granulare. În zonele agricole cu sol sărac în sulf, se poate folosi un amestec de sulf elementar şi superfosfat; conţinutul de sulf este de 9, 18; 27 sau 35% în amestec, aşa cum se comercializează, de exemplu în Noua Zeelandă.

Adăugarea sulfului în monosuperfosfat (S.S.P.) se face, din cauza riscului de aprindere, în procedeul umed de fabricaţie, înaintea reacţiei dintre roca fosfatică şi acidul sulfuric. În prezent, o dezvoltare largă a luat-o tehnica pulverizării sulfului topit în faza de amestecare a S.S.P., la temperatura de 120°C: sulful se solidifică rapid şi astfel, masa formată părăseşte amestecătorul pentru a fi mărunţită fin, în faza următoare a procesului tehnologic.

După acelaşi model poate fi introdus sulful şi în compoziţia îngrăşămintelor de tip T.S.P. (triplusuperfosfat). Perfecţionări mai noi ale procedeului prevăd adăugarea sulfului în faza de amonizare-granulare a T.S.P. sau în timpul amestecării rocii fosfatice cu acidul fosforic. În această ultimă variantă, fineţea particulelor de sulf este dependentă de temperatura de reacţie, deoarece temperaturi mai ridicate cer o fineţe mai mare a particulelor de sulf.

Combinarea cu roca fosfatică. Roca nu trebuie să fie complet transformată (prelucrată) la superfosfat pentru a fi aplicată pe sol, de aceea, se foloseşte roca parţial tratată cu acid sulfuric drept îngrăşământ chimic, preţul redus al unui asemenea fertilizant ar putea interesa ţările în curs de dezvoltare. Adăugarea sulfului în roca mărunţită, parţial tratată cu H_2SO_4, se realizează prin mai multe variante tehnologice ca de exemplu: amestecarea rocii fosfatice cu sulf şi argilă şi granulare finală, sau introducerea rocii fosfatice, fin divizate, într-o topitură de sulf, după care au loc răcirea şi măcinarea substanţei fertilizante astfel obţinute.

Ajuns în sol, sulful este oxidat la acid sulfuric care reacţionează cu unii componenţi din rocă, fosforul disponibilizîndu-se pe această cale, ca îngrăşământ chimic. Oxidarea sulfului la acid sulfuric are loc sub influenţa bacteriei *Thiobacillus*. Un compound de tip sulf + rocă fosfatică + *Thioiobacillus* este obţinut, la scară industrială, în Australia sub denumirea de „Biosuper".

Ca îngrăşământ chimic, Biosuper conţine circa 17% sulf şi 22% P_2O_5. El se obţine prin granularea unui amestec de 5 părţi rocă fosfatică mărunţită, o parte sulf şi o cantitate foarte mică de apă şi sol inoculat cu *Thiobacillus*. Granulele sînt „întărite" printr-o trecere scurtă într-un curent de aer cald la 150°C. Testele efectuate cu Biosuper arată că acesta poate fi folosit în regiunile calde; în regiunile temperate, *Thiobacillus* nu este suficient de activ. Biosuper a acţionat ca un îngrăşământ bun în păşunile din zona tropicală.

Acoperirea cu sulf şi sulf-uree. Problema specială a îngrăşămintelor azotoase o constituie pierderea substanţei active în sol, înainte ca aceasta să ajungă în plantă. Diminuarea acestui fenomen, prin impunerea unei dizolvări lente a îngrăşământului în sol, se face prin acoperirea parţială a granulei de îngrăşământ cu un material care permite eliberarea lentă a substanţei active în sol. Un asemenea material de acoperire îl poate constitui sulful. Deocamdată, produsul de tip sulf — uree este aplicat, îndeosebi, în horticultură.

În principiu, sulful topit este pulverizat pe granulele de uree, astfel ca sulful să încapsuleze granula şi, după răcire, s-o menţină într-o peliculă subţire. Se poate concepe tehnic depunerea unor straturi succesive de sulf şi de alte materiale, sau amestecuri de sulf şi un plastifiant, dar pînă în prezent nu s-au comercializat asemenea produse, ci a devenit comercial numai produsul acoperit cu sulf.

Ideea acoperirii cu sulf poate fi extinsă şi la alte îngrăşăminte chimice; KCl, de exemplu, a fost acoperit întîi cu un strat de sulf şi apoi cu un amestec de ceară şi gudron de cărbune. Un produs tipic realizat prin această tehnică conţine 75% KCl şi 20% S, 3% ceară, 0,3% gudron de cărbune şi 1,7% agent de condiţionare; conţinutul de substanţă activă raportată la potasiu este de 46% K_2O. Cu toate că rezultatele testărilor din agricultură au fost bune, comercializarea acestor sortimente nu este semnificativă.

Ureea este, desigur, principalul îngrăşământ chimic, chiar fără orice modificare a solubilităţii, dar combinaţia cu sulf, pentru solurile cu deficienţă în acest element, poate fi folosită efectiv. Uzual, se topesc ureea şi sulful, şi amestecul lor se trimite apoi la granulare. În Canada, produsul uree + sulf este comercializat la dimensiuni ale particulelor care îl fac acceptabil pentru a fi folosit în vrac (depozitare şi transport). Acest produs se fabrică prin injectarea sulfului topit într-o soluţie concentrată de uree, dimensiunile particulelor de sulf situîndu-se sub 100 μ. Amestecul este evaporat şi granulat pentru a se obţine, în final, granule omogene ce conţin 80% uree şi 20% sulf.

Sulphur nr. 182, 1986, p. 28.

G. M.

Analizator de amoniac

Un analizor computerizat pentru determinarea, în fază gazoasă, a produselor de denitrificare a amoniacului este oferit pe piaţă de firma Bran & Lubbe Ltd. Denumit NH_3 Econometer, sistemul poate măsura concentraţia amoniacului în limite de 0—10 p.p.m., atît în sistemul catalitic, cît şi în procesul tehnologic, pentru controlul emisiilor de NH_3 din instalaţiile industriale.

În procesul tehnologic al sintezei NH_3 analizorul se foloseşte la controlul denitrificării, al eficienţei catalizatorului (protecţia catalizatorului împotriva acoperirii cu săruri), măsura în care preîncălzitorul este acoperit cu săruri etc.

Fertilizer International nr. 219, 1986, p. 32.

G. M.

Site din fibre de poliester

În Anglia (firma Henry Simon Ltd) se produc site din fibre poliesterice destinate utilizărilor industriale. Acestea au fineţea ochiurilor de 2 000 × 4 000 μ pînă la 2 000 × 12 500 μ; se oferă în total 10 varietăţi de site.

Fibrele de poliester au grosimea de 2 mm, sînt rezistente la abraziune, la întindere şi la atacul biologic. Au aplicaţii în industria îngrăşămintelor chimice, a sticlei şi la tratarea apelor industriale.

Fertilizer International nr. 219, 1986, p. 32

G. M.

Uscarea produselor termolabile cu microunde

Răspîndirea procesului de uscare cu microunde a făcut necesară reglementarea de către Comisia Internaţională a Comunicaţiilor a atribuirii de intervale de frecvenţă pentru utilizare industrială şi în medicină, după cum urmează:

- 434 MHz pentru Europa şi Asia
- 915 MHz pentru America de Nord şi de Sud
- 2 450 MHz pentru întreaga lume
- 5 900 MHz pentru întreaga lume

Reducerea costului procesului de uscare cu microunde se poate face prin combinarea acestei tehnici cu cea care este cunoscută ca tehnica uscării sub vacuum,

şi apreciată îndeosebi în cazul uscării substanţelor termolabile. În acest procedeu mixt de uscare, presiunea se menţine la 10—115 Torr, temperatura la 10—12°C, durata procesului de uscare situîndu-se între 30—60 min.
Costul operaţiei de uscare cu microunde se situează între costul aceleiaşi operaţii realizată la uscarea prin pulverizare (limita inferioară a costului) şi la uscarea prin îngheţare. În cazul unui suc de fructe, costurile comparative sînt următoarele (în dolari/lb):

Umiditate finală, %	Uscarea prin pulverizare	Uscarea cu microunde	Uscarea prin frig
10	0,60	1,40	...
20	0,30	0,70	1,10
30	0,20	0,40	0,60
40	...	0,25	0,40
50	8,0	0.20	...

Chemische Industrie, XXXVIII, 1987, p. 150
G. M.

Furfurol şi etanol din lignocelulozâ

Firma Badger Engineers Inc. a întocmit un studiu de fezabilitate privitor la producerea furfurolului şi etanolului din lemn, concomitent cu obţinerea de energie electrică.
Analiza economică a arătat că dacă etanolul şi energia electrică se vînd la preţurile pieţei, atunci furfurolul poate fi vîndut la aproximativ 0,44 dolari/kg. Elementul-cheie în proces îl formează reactorul de hidroliză acidă, care este un reactor de înaltă temperatură, cu timp de reacţie redus şi care foloseşte soluţie diluată de H_2SO_4 pentru înlesnirea reacţiei de hidroliză. Polimerii hexozanici sînt convertiţi la zaharuri fermentabile, în timp ce polimerii pentozanici sînt transformaţi direct în furfurol. La 1 t deşeuri de lemn (considerat uscat) se introduc în reactor 6,1 m³ apă, apoi 30 kg acid sulfuric; rezultă în final, 0,13 t etanol, 0,1 t furfural, 7 m³ apă reziduală, din care, la haldă, se dirijează 0,1 m³.
Chemische Industrie, XXXVIII, 1986, p.81.
G. M.

Perspective în tehnica separării aerului

S-au impus următoarele procedee la scară industrială, de separare a aerului în componenţi:
— lichefierea aerului şi distilarea;
— arderea controlată a unui combustibil în aer;
— adsorbţia prin intermediul presiunii:
— sistemul de separare cu membrane permeabile.
Dintre metodele ce urmează a fi intens cercetate în perspectivă, firma Air Product & Chemicals din S.U.A se ocupă de separarea aerului folosind soluţii minerale.
Sărurile topite ale nitriţilor şi nitraţilor sînt folosite pentru recuperarea oxigenului, permiţînd astfel obţinerea azotului din aer, la concentraţii ridicate.
Procedeul Brin constă în utilizarea oxidului de bariu (BaO), pentru fixarea oxigenului din aer. Consumul chimicalelor în proces este principala restricţie în promovarea procedeului la scară industrială.
Nitrogen nr. 159, ian./feb. 1986, p. 25.
G. M.

Separarea aerului cu membrane permeabile

Metoda separării aerului cu membrane permeabile este probabil cea mai recentă realizare în domeniu. Sistemul italian „Monsanto Prism" a început să fie comercializat din anul 1983 pentru separarea azotului din aer, în instalaţiile amplasate pe vapoare; o variantă a acestuia şi anume sistemul Nitrosep, a fost dezvoltat în cooperare cu firma Maritime Protection A/S din Norvegia. Sistemul Prism — ca şi oricare alt sistem cu membrană — permite separarea moleculelor diferite ca volum ce trec printr-o membrană, cu viteze diferite. În sistemul Prism, membrana lasă să treacă moleculele de oxigen, în timp ce azotul nu poate trece. Permeabilitatea gazelor este în funcţie de solubilitatea acestora şi difuzivitatea lor în membrană. Prin acest procedeu, azotul poate fi obţinut la o puritate de 95—99,9%, la presiunea de 7—150 bari şi la temperaturi de 0—90°C.
Firma Dow Chemical Co. din S.U.A. a realizat 10 module dintr-un sistem de separare cu membrane, acestea fiind formate din fibre tubulare; sistemul este denumit comercial Generon şi este operat ca în sistemul Prism. Şi în acest caz, azotul obţinut are concentraţia de 99%, iar fluxul de oxigen ajunge la concentraţia de 40%.
Compoziţia membranei este diferită în cele două sisteme: Monsanto foloseşte polisulfura la confecţionarea membranei, în timp ce firma Dow utilizează o poliolefină.
Nitrogen nr. 159, 1986, p. 23.
G. M.

Instalaţie demonstrativă pentru producerea etanolului

La obţinerea etanolului prin procese fermentative, rezultă cantităţi mari de reziduuri organice, a căror recuperare sau neutralizare implică cheltueli suplimentare, care influenţează eficienţa economică a procesului de fabricaţie.
Realizarea unei instalaţii experimentale cu capacitatea de 13 mii t/an etanol a avut ca obiectiv testarea unor tehnologii noi de prelucrare a materiei prime, de cultivare a biomasei, de conversie şi de recuperare a reziduurilor de fabricaţie. Totodată, s-a urmărit şi optimizarea indicatorilor tehnico-economici ai instalaţiei. Punerea în funcţiune, în R. F. Germania, a acestei instalaţii experimentale a avut loc în anul 1985, materia primă fiind constituită din cartofi, sfeclă, porumb etc.
La valorificarea reziduurilor de fabricaţie s-au urmărit mai multe variante tehnologice, şi anume: prelucrarea la masă proteică fermentaţie anaerobă pentru obţinerea biogazului şi a îngrăşămintelor organice destinate agriculturii, prelucrarea aerobă şi recuperarea şlamului bogat în compuşi cu potasiu, azot şi fosfor şi dirijarea acestuia către agricultură.
Energia corespunzătoare biogazului obţinut din proces reprezintă 3—6 MJ/t etanol, ceea ce poate asigura 80% din necesarul de energie termică al fazei de distilare.
Chemische Industrie, XXXVIII, 1986, p. 97.
G. M.

Celulele cu membrane permeabile reduc consumul energetic şi poluarea mediului la electroliza NaCl

Timp de 25 ani (începînd cu anul 1961) firma I.C.I. din Anglia şi-a concentrat eforturile spre elaborarea tehnicii de electroliză a clorurii de sodiu cu celule cu membrane permeabile. Tehnica aceasta permite reducerea consumului de energie electrică cu 30%, faţă de electroliza cu catod de mercur sau cu diafragmă şi, suplimentar, evită poluarea mediului, specifică celorlalte procedee cunoscute şi aplicate pînă în prezent. Comparativ, unele performanţe ale noii tehnici sînt următoarele:

	Celulă de electroliză cu:		
	catod de mercur	diafragmă	membrană
Consum de electricitate, kWh/t de clor	3300	2800	2200
Consum de abur, t	—	6	—
Concentraţia soluţieide Na OH,%	50	12/15 + 1% NaCl	35

Printre avantajele procedeului de electroliză cu membrană se adaugă şi volumul mai redus al investiţiilor faţă de procedeele convenţionale, puritatea hidroxidului de sodiu — produs finit, productivitatea ridicată a instalaţiei raportată la metru patrat de suprafaţă construită etc.
Chemische Industrie, XXXVIII, 1986, p. 89.
G. M.

Influenţa îngrăşămintelor chimice asuasupra mediului înconjurător

Guvernul R. F. Germaniei, impune, prin lege, reducerea conţinutului maxim de NO_3^- în apa de băut la 50 mg/l, faţă de 90 mg/l cît era admis pînă în prezent. Această reducere este conformă Directivei Pieţei Economice Europene emisă în anul 1980. În R. F. Germania, legea va intra în funcţiune începînd cu 1 oct. 1986, după ce va fi aprobată, în prealabil şi de Parlament.
În Anexă la Actul de Purificare a Aerului, se prevede, de saemenea, restricţii la emisii de NH_3 în atmosferă la nivelul de 30 mg/m³ aer. Industria consideră această restricţie ca nerealistă,

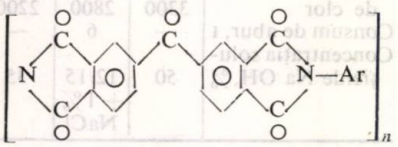
cunoscîndu-se că, în prezent, emisiile se situează între 100 și 300 mg/m³, iar costul dezvoltării și testării unor tehnologii noi de fabricație pentru a reduce emisiile de amoniac, vor afecta competitivitatea industriei de îngrășăminte chimice a R. F. Germania.

Nitrogen, nr. 159, 1986, p. 9. G. M.

Produse noi din poliimidă

În chimia polimerilor poliimidele aromatice au suscitat un interes deosebit, datorită faptului că se disting prin rezistență la temperatură (260—400°C). În literatura de specialitate sînt descrise aproximativ 300 de combinații, din care numai cîteva au însă, o importanță industrial-comercială. Poliimida tip P84, sintetizată de firma Lenzig AG- Austria, este o astfel de poliimidă aromatică, care este pe deplin imidizată în soluție și conferă produselor care o conțin proprietăți termice, mecanice și electrice foarte bune.

Materiile prime pentru sinteza poliimidei P 84 sînt: anhidrida benzofenon-3,3; 4,4'- tetracarbonilică și diizocianați aromatici, care, prin policondensare dau poliimida. În final sînt obținute direct produsele: fibră P 84 și pulbere P 84; formula este următoarea:



Poliimide de tip P 84 ca fibră sintetică

Fibrele sintetice organice, termostabile, greu inflama ile au cîștigat o importanță din ce în ce mai mare în ultimul timp, din cauza cerințelor de asemenea materiale în aviație și astronautică, și a necesității de înlocuire a azbestului. Această situație a dus la crearea unei clase speciale de fibre, denumite „fibre sintetice din generația a treia" sau „high performance fibres". Caracteristică comună acestei generații de noi fibre este faptul că lanțurile moleculare, formînd fire, conțin mai ales grupuri moleculare aromatice, care conferă materialului stabilitate termică și inflamabilitate redusă.

Dintre fibrele sintetice din această clasă, comercializate, fac parte poliamidele aromatice, poliamidimide, polibenzimidazolii, sulfura de polifenilen etc. Li se impută, însă, acestor tipuri de fibre faptul că lanțurile moleculare, înalt aromatice nu sînt, în general, solubile în solvenți și nici nu pot fi topite.

Caracteristic fibrei P 84 este faptul că polimerul este solubil în solvenți puternic polari, aprotici și poate fi prelucrat similar altor fibre sintetice.

Proprietățile fibrei P 84 de 2,2 dtex sînt următoarele:

— finețea fibrei, dtex	2,2
— rezistența fibrei, cN/tex	33
— alungirea fibrei, %	30
— rezistența la buclă, cN/tex	21
— rezistența nodului, cN/tex	24
— modulul, cN/tex	3.6
— contracția la fierbere, %	0,5
— contracția la temperatură, %	1,0
— densitatea, g/cm³	1,41
— culoare	galben-auriu

Rezultă, din aceste date, că fibrele P 84 pot fi folosite acolo unde se cere rezistență la temperatură și inflamabilitate redusă. Stabilitatea termică a fibrelor P 84 este caracterizată de temperatura înaltă de transformare vitroasă (Tg = 315°C) și de temperatura înaltă de descompunere: analiza termogravimetrică, în mediu de aer, viteza de încălzire, 20°C/min, arată situarea curbei de inflexiune în intervalul de temperatură de 430—600°C.

Temperaturi de utilizare permanente în aer de pînă la 260°C nu duc la modificări deosebite ale proprietăților mecanice ale textilelor. Dat fiind faptul că fibrele nu au punct de topire și că ele carbonizează la temperaturi de peste 500°C, nu se ivește pericol de formare de picături topite.

Inflamabilitatea ridicată a fibrelor P 84 poate fi descrisă prin indicele „limiting oxygen index"; un tricot din 100% fibre P 84, cu o greutate de 200 g/m², arată, conform ASTM D 2863, un indice limitat de oxigen de 36—38%. Aceste valori mari duc la timpi de ardere și de mocnire întîrziată. Comportarea pozitivă a fibrelor P 84 sub efectul flăcării este completată prin formarea de cantități scăzute de fum conform standardului austriac ÖNORM B 3800. Capacitatea de absorbție a apei este, ca la toate fibrele sintetice, limitată și este egală cu 3%, la o umiditate relativă a aerului de 65%.

Fibrele P 84 pot fi folosite în următoarele domenii principale:

— haine de protecție (100% fibre poliimidice și un amestec cu viscoză FR pentru folosire în contact cu piele);

— materiale de etanșare (garnituri împletite);

— filtre pentru gaze fierbinți (pîsle nepiuate);

— izolații în aero- și astronautică.

Poliimidă sub formă de praf pentru piese formate

Din praful uscat de culoare brun-deschis, se confecționează piese prin presare și sinterizare.

Sinterizarea sub presiune a prafului de poliimidă tip P 84 are loc la temperaturi de 330—350°C și la presiuni de 20—30 N/mm². Piesa rămîne cel puțin 5 min. la 310°C, în formă; pentru a fi scoasă din formă, aceasta trebuie răcită sub 250°C.

Sinterizarea în formă liberă necesită, pentru procesul de formare, la temperatura ambiantă, presiuni de 275—350 N/mm². După scoaterea piesei din formă, aceasta se sinterizează timp de 2 h la 360—380°C, fără a fi supusă la presiune. Piesele cofecționate din poliimidă au proprietăți fizico-mecanice și chimice foarte bune; datorită stabilității chimice bune și faptului că sînt practic neinflamabile, sînt indicate acolo unde se cere stabilitate mare pe durată lungă, în condiții extreme și la temperaturi înalte. Greutatea mică și marea rezistență la uzură fac ca ele să poată înlocui în multe cazuri, metalele. De pildă, pot fi confecționate lagăre, garnituri de etanșare etc. Pentru a ameliora, în continuare, aceste proprietăți, poliimida poate fi amestecată cu PTFE, grafit sau MoS_2. Un adaos de fibre scurte din sticlă sau grafit face ca piesele formate să devină extrem de rezistente. Piesele confecționate din poliimidă pot fi utilizate începînd de la temperaturi criogenice și pînă la +288°C, radiațiile radioactive nu influențează proprietățile lor. Această combinație de proprietăți poate fi folosită pentru soluționarea unui număr mare de probleme de alegere a materialelor necesare în construcția de avioane, de automobile și de mașini, și în tehnica reactorilor nucleari.

Cînd se impun toleranțe înguste, piesele confecționate din poliimide pot fi prelucrate (ajustate) prin așchiere. Vitezele de avans sînt similare cu cele pentru alamă; la șlefuire și tăiere, supraîncălzirea poate fi evitată prin folosirea apei ca lichid de răcire.

Proprietățile mecanice, termice și electrice ale pieselor formate din poliimidă (tip P 84)

Caracteristica	Temperatura, °C	Conform ASTM nr.	Poliimidă praf	Poliimidă cu: grafit 15%	Poliimidă cu: PTFE 30%	Poliimidă cu: MoS_2 15%	Laminat cu țesătură de sticlă, 181 E
A. Proprietăți mecanice							
Densitate, g/m³	...	D 792	1,4	...	...	...	...
Rezistență la tracțiune, N/mm²	20	D 638	117,9	72,4	43,5		
	290	D 638	30,4		...		...
Alungirea la rupere, %	20	...	—	10	7	7	...
Rezistență la încovoiere, M/mm²	20	D 790	193,1	94,5	63,5	46,9	379,3
	290	D 790	34,5	27,6			303,5
Modul E de încovoiere, N/mm²	20	D 790	3449	3628	2000	4000	26.900
	290	D 790	1110	1421	634		24.830
Rezistență la presiune, N/mm²	20	D 695	206,2	143,5	78,6	...	...
Rezilienţă Nmm/mm²	...	D 256	3,74	...	...	...	122,8
Duritate (Rockwell)	...	...	99 E	...	...	...	...
B. Proprietăți termice							
Temperatură de utilizare fără sarcină mecanică, în aer;							
— durată scurtă, °C	...	—	400	...	...	...	...
— permanență, °C	...	—	260	...	...	...	...
Stabilitatea formei la căldură, HDT = 1,85 N/mm°	—	D 648	240	...	...	...	...
Factor linear de dilatare termică $K^{-1} \cdot 10^{-6}$	—	D 696	45	...	...	...	...
Conductibilitate termică, W/mK	—	C 177	0,28	...	...	...	...
Temperatura de transformare sticloasă, °C	—		310	...	...	...	
Indicele minim de oxigen	—	D 2863	44	...	...	...	...
Absorbție de apă, %	—	D 570	0,4	...	...	...	...
C. Proprietăți electrice							
Factor de pierdere dielectrică la 10° Hz și 23°C	23	D 150	3,42	...	...	...	...
Rigiditatea dielectrică la 10° Zz și 23°C	23	D 150	0,0075	...	...	...	...
Rezistență la conturnare (nivel):							
— K A	...	DIN 53480	peste 1	...	...	...	...
— K B	...	DIN 53480	peste 300	...	...	...	...
— K C	...	DIN 53480	peste 380	...	...	...	...

Synthetische Fasern/Textilien Industrie (CTI) 35/87, 1985, p. 409.

G.M.

BIOTEHNOLOGIE

Combustibili gazoşi din biomasă
c. Terenuri de umplutură

Dezvoltarea urbană şi agricolă a diferitelor ţări a condus la apariţia unei categorii de terenuri situate pe litoral, în poziţii dezavantajoase pentru navigaţie şi neavînd valoare agricolă. De obicei, pe aceste coaste aride şi neabordabile dinspre mare, umiditatea este relativ ridicată şi posibilitatea realizării unor cît de neînsemnate culturi nu justifică nici o investiţie. Acest fapt determină abandonarea lor în favoarea vegetaţiei ruderale. De cele mai multe ori, asemenea terenuri se folosesc drept locuri pentru depozitarea gunoaielor provenite de la marile aşezări urbane învecinate. Desigur, legile foarte severe ale departamentelor pentru protecţia mediului reglementează această activitate şi exercită o presiune apreciabilă, în sensul reducerii cît mai avansate a elementelor de degradare a mediului, pe care le implică operaţia. Departamentele agricole, la rîndul lor, tot mai îngrijorate din cauza reducerii posibilităţilor productive ale fondului funciar, tind să ridice prin orice mijloace valoarea terenurilor degradate sau cu eficienţă foarte scăzută, în perspectiva (chiar şi foarte îndepărtată) a redării, şi parţiale, a acestor terenuri circuitului productiv. Aceste fapte au constituit principalele elemente materiale (pe lîngă elementele etice, morale şi profesionale) care au determinat reevaluarea problemei acestor terenuri abandonate. În acest fel, a apărut ideea accelerării dezvoltării vegetaţiei spontane de pe aceste suprafeţe aride, adesea folosite ca spaţii pentru depozitarea gunoaielor. Pe aceste suprafeţe umiditatea şi conţinutul de materiale organice fiind destul de frecvent ridicată, se dezvoltau procese fermentative naturale, care conduceau la formarea unor cantităţi apreciabile de biogaz. Această metanogeneză naturală, singura direcţie utilă în care puteau evolua asemenea suprafeţe sterile, nu putea fi, desigur, ignorată, cu atît mai mult cu cît se întrevedea posibilitatea amplificării ei la proporţii economice cu investiţii modeste. Se întrevedea chiar posibilitatea ameliorării, în subsidiar, a calităţii agricole a acestor terenuri. Aceste fapte au determinat apariţia unui număr apreciabil de proiecte subvenţionate de cei interesaţi, astfel încît, în prezent, în numeroase ţări, există biotehnologii corespunzătoare situaţiilor concrete din respectivele zone, fiecare proiect sau procedeu practic avînd trăsături caracteristice. În această direcţie au manifestat iniţiative şi au obţinut realizări S.U.A., R.F.G., şi Anglia. Centrul de la Stewartby, Bedford (Anglia) îşi propune producerea de biogaz din terenurile de umplutură care au rezultat la depozitarea resturilor menajere urbane. Finanţarea este asigurată de Unitatea pentru Sprijinul Tehnologiilor Energetice a Departamentului Energiei şi Departamentul pentru Ştiinţe Ambientale şi Medicale, AERE Harwell. Complexul cuprinde un total de 12 rezervoare, de diferite tipuri. Gazul rezultat a fost întrebuinţat pentru ars cărămida într-un cuptor de ars cărămizi de tip Hoffmann. Producţia de biogaz realizată a permis, pînă la data de 1 mai 1981, o producţie de început de 22 000 000 de cărămizi, ritmul stabilizîndu-se la 500 000 de cărămizi/săptămînă. Aceste date se referă la un gaz neprelucrat, folosit ca atare şi ale cărui însuşiri ar putea fi mult îmbunătăţite, printr-o prelucrare minimă. Producţia curentă ca biogaz este de 250 m^3/h, iar producţia individuală a rezervoarelor depăşeşte curent 200 m^3/h (este vorba de un biogaz al cărui conţinut în CH_4 atinge frecvent 60%). În anumite condiţii climaterice, are loc condensarea vaporilor de apă, ceea ce face necesară o unitate de răcire, pentru a preveni încărcarea gazului cu o umiditate prea mare. Instalaţiile de salubritate din acest complex au o capacitate totală de 1,2 mil. t gunoaie şi deşeuri şi au o intrare de 1 000 t/zi. În prezent, producţia de gaz depăşeşte capacitatea echipamentului de extracţie. Gunoaiele sînt depuse în gropi de argilă şi, probabil, apa conţinută în acestea accelerează descompunerea lor. Un anumit nivel al apei este cunoscut ca existînd în aceste resturi şi s-a constatat că trecerea sa peste o anumită valoare (optimă) determină o încetinire a procesului de gazeificare. Acest efect inhibitiv este proporţional cu creşterea umidităţii. Procesul extracţiei (de fapt, al producerii de biogaz) începe de la baza depozitului de resturi şi se dezvoltă, progresiv, spre suprafaţă. Bacteriile producătoare ale acestui tip de biogaz reduc COD şi BOD la aproximativ 2 000 şi, respectiv, 200 mg/l, ceea ce înseamnă, totodată, un foarte avansat grad de epurare. Tasarea resturilor a avut loc, cel puţin în parte, datorită activităţii biologice. Tasarea medie şi cea maximă, determinate în decursul unei perioade de 2 ani la nivelul unui sistem de 70 de staţiuni, au fost de 11,8% şi, respectiv, 22,6% (2,55 m) în profunzime. Aceste date reflectă una din laturile foarte avantajoase ale procesului: realizarea unei structuri convenabile a solului, cu alte cuvinte trecerea acestor terenuri, într-un viitor nu prea îndepărtat, în categoria celor cu o anumită utilizabilitate agrară. În perspectivă, datorită productivităţii foarte ridicate de biogaz, se urmăreşte valorificarea energetică superioară prin transformare în energie electrică. Deşi planurile de perspectivă nu recunosc în mod explicit intenţia, este de aşteptat că viitoarele exploatări să fie prevăzute cu unităţi de separare a bioxidului de carbon, ceea ce le-ar ridica încă şi mai mult eficienţa, prin obţinerea acestei chimicale utile. De asemenea, una dintre problemele de optimizare care se are în vedere este şi reducerea acumulărilor de apă în bazinele de acumulare a resturilor, astfel încît să nu aibă loc depăşirea limitelor peste care fermentaţia metanogenă devine dificilă. Este vorba de o biotehnologie bine pusă la punct, dacă se ia în considerare eficienţa economică. Trebuie remarcat faptul că acest tip de biotehnologie valorifică anumite condiţii pedoclimatice caracteristice şi tinde să evite implicaţiile lor negative pentru proces (acumulările de apă datorate climei ploioase a acestei ţări). Situaţia este asemănătoare în R.F.G. (similitudine climaterică, rezultată în acest caz din abundenţa fondului forestier). Proiectul german este realizat la Bielefeld de către AEW PLAN GmbH, Essen şi a fost iniţiat în anul 1977. Principala preocupare a autorităţilor este menţinerea calităţii mediului ambiant şi, în mod deosebit, prevenirea infestării reţelei hidrografice prin scurgeri din zonele de depozitare a resturilor menajere şi gunoaielor. Se urmăreşte elaborarea de norme guvernamentale pentru organizarea locurilor de depozitare a resturilor menajere şi gunoaielor, astfel încît să se ajungă la restabilirea peisajului, în zonele afectate de aceste depuneri, prin măsuri de acoperire corespunzătoare. Haldele de resturi menajere şi gunoaie au o grosime de 25 m şi o suprafaţă de 2 ha. Compactizarea s-a realizat cu un dispozitiv special adaptat pentru bazinele destinate acestui scop. S-au stabilit 4 metode distincte pentru restabilirea peisajului la locurile depunerilor şi au fost monitorizate 4 arii experimentale pentru drenaj. Într-unul din depozite, s-au realizat cercetări asupra calităţii şi cantităţii gazului generat şi asupra calităţii şi cantităţii de apă drenate din aceste sedimente. Scopul principal a fost obţinerea de date pentru eventualele proiecte de criterii de amenajare a locurilor de depunere a resturilor menajere şi a gunoaielor în landul Northrhine-Westphalia. Legislaţia din R.F.G. este foarte severă în privinţa respectării calităţii mediului şi progresele realizate în R.F.G. în domeniul biotehnologiei îndreptăţesc presupunerea că există deja biotehnologii puternice, de mare eficienţă. În S.U.A., există următoarele centre: Martinez (California), Mountain View (California), Binghamton (New York) şi Cincinnati (Ohio). În cazul staţiunii de la Martinez (California), se foloseşte un procedeu brevetat şi se realizează recuperarea metanului produs din sedimente menajere şi gunoaie, în condiţiile unei depline salubrităţi. Operaţia este executată de firma Getty Synthetic Fuels, Inc. Întrucît firma îşi acoperă cheltuielile din produsul obţinut, proiectul nu necesită nici o subvenţie. Prelucrarea conduce la 2 000 000 ft^3/zi gaz brut, provenit de la Acme Fill Corporation, firma care se ocupă cu administrarea sedimentelor respective. Acest gaz conţine 55% metan, 41% bioxid de carbon, 4% apă şi urme din diverşi compuşi şi unele hidrocarburi inferioare. Purificat prin procedeul brevetat al firmei Getty Synthetic Fuels, gazul ajunge la o capacitate calorică de 550 Btu/ft^3. Firma are şi alte sucursale la: Palos Verdes şi Monterey Park, (ambele în California), Calumet City (Illinois) şi Staten Island (New York). Gazul obţinut este livrat consumatorilor industriali din San Leandro şi San Fernando (California). Aceeaşi firmă realizează aprovizionarea cu gaz, provenit de la staţia din Blue Island, a consumatorilor industriali din Illinois.

Staţiunea de la Mountain View, California, extrage metanul dintr-un depozit de resturi menajere şi gunoaie, realizează odorizarea sa în vederea consumului, ia măsuri pentru a preveni migrarea necontrolată a gazului şi pentru a obţine energie din el. Aceste lucrări sînt realizate de municipalitatea oraşului Mountain View prin firma Pacific Gas and Electric Company (PG & E). Construcţia instalaţiilor a luat sfîrşit în mai 1978, finanţarea acestei investiţii fiind făcută de Agenţia pentru Protecţia Mediului Ambiant a Statelor Unite. Numărul rezervoarelor este în continuă creştere şi problemele de coroziune, aici mai accentuate, sînt totuşi sub control. Timpul de prelucrare (de retenţie) pentru acest tip de bioreactoare este de peste 15 000 h, cu o producţie de ordinul a 150 mil. ft^3. În cazul acestei staţiuni, nu se menţionează existenţa unor instalaţii anexe de purificare, biogazul putînd fi folosit ca atare. Prima staţiune din New York îşi propune cercetarea potenţialului gazogen al depozitelor din statul New York. În acest scop, se execută şi anumite operaţii de selecţie a celor mai bune depozite producătoare. Această staţiune este realizată de Oficiul Energetic al Statului New York, Biroul Dezvoltării Resurselor. Se evaluează că tonajul total al depunerilor generatoare de gaz este de 200×10^6 t pentru statul New York. Pe această bază, se apreciază că potenţialul metanogen atinge 60×10^6 ft^3/zi, ceea ce reprezintă 4% din consumul total al statului New York. Unul dintre elementele favorabile ale acestui proces îl constituie regimul ploilor care favorizează gazeificarea, dar cum preţul energiei obţinute pe această cale este încă destul de ridicat, pentru moment, opţiunile financiare sînt în favoarea altor surse de energie. Din păcate în cazul depozitelor din statul New York (spre deosebire de cele din California), dimensiunile sedimentelor sînt reduse, ceea ce are consecinţe economice negative. În plus, în anumite locuri (Long Island), depozitele sînt practicate într-un sol nisipos şi, deci, permeabil, adică neizolant pentru materialul depus şi permiţînd atît difuziunea în pînza freatică, cît şi otrăvirea bacteriilor metanogene cu oxigenul atmosferic. Extracţia biogazului devine dificilă datorită diluării sale excesive. Din aceste motive, din totalitatea locurilor de depozitare au fost considerate numai 15 care întruneau condiţiile unei economicităţi satisfăcătoare (incluzînd în acest criteriu şi calitatea metanogenă a florei bacteriene din respectivele depozite). Cea de-a doua staţiune din New York pentru recuperarea metanului din depozitele menajere este organizată de Departamentul Sanitar al oraşului New York, Oficiul pentru Recuperarea Resurselor şi este în exploatarea firmei Setty Synthetic Fuels, Inc. In cadrul lucrărilor realizate se urmăreşte obţinerea în comun, de către Autoritatea pentru Cercetarea Energiei şi Dezvoltare a Statului New York, Departamentul Sanitar şi Brooklyn Union Gas, a unei maşini care să fie alimentată cu gazul brut obţinut din prelucrarea metanogenă a resturilor menajere şi a gunoaielor. Maşina ar urma să producă energie electrică. În fazele anterioare ale acestei operaţii, s-au făcut experienţe extensive asupra biogazului din punctul de vedere al productivităţii, coroziunii şi geometriei optime a rezervoarelor considerate ca bioreactoare metanogene. Instalaţiile experimentale dispuse în serie lucrează şase zile pe săptămînă şi 24 h pe zi. Prototipul maşinii pentru conversia biogazului în energie electrică prin combustie a demonstrat că biogazul nu este coroziv (deci nu necesită purificări ulterioare obţinerii sale). S-au făcut, de asemenea, studii pentru conversia biogazului la metanol şi s-a dovedit că această posibilitate este realizabilă şi are sens din punct de vedere economic. Prin aplicarea procedeului patentat de firma Setty Synthetic Fuels, Inc. se ajunge de la un gaz cu un conţinut de 55% metan (41% bioxid de carbon şi 4% apă, hidrocarburi uşoare şi alţi compuşi) la 99% metan astfel încît se livrează către Brooklyn Union Gas Company 5 mil ft^3/zi metan menajer, care asigură necesarul a 10 000 locuinţe. Este de remarcat faptul că în ultimul timp foarte multe sedimente au fost concesionate diverselor societăţi pentru exploatarea gazelor de pe teritoriul statului New York. Dintre acestea se menţionează Wehran Energy Corporation, Methane Development Corporation etc. În acest fel, municipalităţile investitoare în domeniul salubrităţii se găsesc în situaţia realizării unor profituri apreciabile, ieşind totodată de sub incidenţa consecinţelor grave care decurg din alterarea calităţii mediului ambiant. Oraşul New York realiza în 1982 un milion $ anual pe această cale. Centrul de la Binghamton, New York, care îşi propunea accelerarea producţiei de biogaz din gunoi, demonstrează poate cel mai bine cum prin această biotehnologie s-a ajuns la o sursă de venituri pe care cei interesaţi tind să o facă să devină tot mai rentabilă. Realizatorii sînt firmele Dynatech R/D Company şi Wehran Engineering. Instalaţiile au fost realizate la firma Brovme County Landfill in Binghamton New York. Acest proiect a fost iniţiat de Autoritatea Statului New York pentru Cercetarea Energiei şi Dezvoltare şi de Gas Research Institute. Producţia metanului din deşeuri urbane solide a fost mult îmbunătăţită prin extracţie şi adaosul nămolurilor digestiei anaerobe şi a carbonatului de calciu. Nămolurile au funcţionat ca inocul şi sursă de carbon, azot şi umiditate, în timp ce carbonatul de calciu a funcţionat ca sistem-tampon pentru menţinerea *p*H-ului la valori neutre. S-au realizat 9 celule (de fapt bioreactoare) cu o capacitate de 1 000 t deşeuri urbane solide. Adaosurile de nămol activ au variat de la 0—5% (calculat în greutate uscată), iar tamponul, adică $CaCO_3$, a fost adăugat în cantitate de 0—4% (calculat în acelaşi fel). Au fost analizate compoziţia gazului, precum şi a lichidului de extracţie (concentraţia de materii solide, *p*H, concentraţia de O_2, alcalinitatea, conductibilitatea specifică, concentraţia de N, aciditatea volatilă, compoziţia anionică şi cationică, concentraţia bacteriană etc). Concluziile au fost concretizate în instalaţii cu condiţii precise de producţie a biogazului din deşeuri urbane solide. Pornind de la aceleaşi premise, ale realizării unor instalaţii profitabile pentru valorificarea biogazului din gunoi, a luat fiinţă la Binghamton, New York şi la Cincinnati, Ohio, staţii de cercetare şi apoi de exploatare a biogazului. Este semnificativ, sub aspectul interesului şi al eficienţei economice, faptul că organizatorii (şi deci părtaşi la profit) sînt 4 instituţii: Gas Research Institute, Wehran Engineering, SCS Engineers şi Autoritatea Statului New York pentru Energie şi Dezvoltare. În cazul ambelor staţiuni au fost studiaţi parametrii hotărîtori pentru producţia de biogaz. În ambele situaţii, este luată în consideraţie problema suplimentării acestor medii naturale sărace cu nutrimente care să amelioreze randamentele de produs util. S-a trecut de la o activitate secundară la un proces care prezintă valoare în sine. Perfecţionarea unor biotehnologii mult timp ignorate se dovedeşte un factor economic puternic încă de la început.

Intern. Bioenergy Directory Handbook, 1984 M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Estimarea căldurilor de vaporizare. La orice presiune, căldura de vaporizare poate fi exprimată ca o funcţie pătratică a punctului de fierbere la acea presiune. Toate datele pot fi satisfăcute de o ecuaţie cu şapte parametri, care exprimă dependenţa simultană de punctul de fierbere şi de presiune. Ecuaţia a folosit pentru dezvoltarea unei relaţii între presiunea de vapori la 25°C şi căldura de vaporizare, cît şi punctul de fierbere la alte presiuni. Parametrii celor două relaţii au putut fi obţinuţi pornind de la valorile lui ΔH_{vap} funcţie de temperatură şi presiune. S-a dezvoltat o a treia metodă pornind de la o ecuaţie a tensiunii de vapori şi incluzînd căldura de vaporizare, capacitatea calorică de vaporizare şi cel puţin un punct t,p. Aceste metode permit să se evalueze tensiunea de vapori la temperatură ambiantă pornind de la un număr minim de date.

GUTHRIE, J. P., Can. J. Chem., **64**, nr. 4, apr. 1986, p. 635—640.

T.S.

Formarea unor complecşi în fază gazoasă în vaporii sistemului cu trei componente NaI/CsI/DyI_3. Autorii au studiat, cu ajutorul unui spectrometru de masă echipat cu celulă Knudsen, compoziţia fazei gazoase saturate în contact cu sistemul ternar CsI/NaI/DyI_3, în intervalul de temperatură de 860—1060 K. Ei au determinat procesele de descompunere cu ciocniri de electroni şi energia de apariţie a fragmentelor de ioni formaţi cu intensitate mai mare. În afară de fragmentele ionice determinate anterior în sistemele binare, au fost detectaţi ionii formaţi din complecşii $NaCsDyI_5$, Na_2CsDyI_6, $NaCs_2DyI_6$ şi $Na_3Cs_2DyI_8$. Din datele de curent ionic—intensitate—temperatură s-au determinat căldurile de sublimare:

Δ_{sub} H($NaCsDyI_5$, 960 K) = 320 ± 13 kJ/mol
Δ_{sub} H(Na_2CsDyI_6, 960 K) = 325 ± 11 kJ/mol
Δ_{sub} H(Na_2CsDyI_6, 960 K) = 348 ± 15 kJ/mol
Δ_{sub} H($Na_3Cs_2DyI_8$, 960 K) = 366 ± 17 kJ/mol

Pe baza reacţiilor de echilibru la temperaturi ridicate au fost calculate următoarele călduri de formare:

Δ_t H($NaCsDyI_5$, g. 960 K) = — 850 ± 28 kJ/mol
Δ_t H(Na_2CsDyI_6, g, 960 K) = — 1130 ± 31 kJ/mol
Δ_t H($NaCs_2DyI_6$, g, 960 K) = — 1205 ± 33 kJ/mol
Δ_t H($Na_3Cs_2DyI_8$, g, 960 K = — 1740 ± 17 kJ/mol.

KAPOSI, O., LELIK, L., BALTHAZAR-VASS, K. şi SZILÁGYI, J., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 5, mai 1986, p. 221—226.

A.W.

Complex de metal protejat de polimer pentru separare de gaze. II. Halogenură de aluminiu şi cupru (I) pe suport de polistiren reticulat drept adsorbant solid pentru oxid de carbon. Sînt descrise rezultatele unor studii detailate cu privire la un adsorbant de $AlCuCl_4$ pe un suport de polistiren reticulat de tip macroreticulat, preparat prin refluxarea unui amestec de polistiren de tip macroreticulat (cu conţinut de 20% divinilbenzen), clorură de aluminiu şi clorură de cupru (I) în benzen, toluen, disulfură de carbon sau diclormetan, urmată de evaporarea fazei lichide. S-a constatat că, pentru toţi adsorbanţii preparaţi, adsorbţia de CO este rapidă şi reversibilă. În cazul folosirii toluenului ca solvent, raportul molar la echilibru între CO adsorbit şi clorura de cupru (I) este 0,83 la 20°C, sub 1 atm, presiunea parţială iniţială de CO fiind 0,90 atm. După o desorbţie efectuată la 7 torr, 20°C, timp de 10 min, raportul molar la echilibru a CO adsorbit faţă de clorura de cupru (I) era 0,56, valoare care s-a menţinut şi la repetarea de mai multe ori a ciclului adsorbţie-desorbţie, în aceleaşi condiţii. Capacităţile de adsorbţie şi desorbţie ale adsorbanţilor sînt comparate cu cele ale adsorbanţilor preparaţi cu polistiren reticulat de tip gel sau polistiren liniar în locul polistirenului reticulat de tip macroreticulat. De asemenea sînt prezentate capacităţile de adsorbţie ale unor adsorbanţi preparaţi din diferite halogenuri de aluminiu, halogenuri de cupru (I) şi polistiren reticulat de tip macroreticulat.

HIRAI, H., HARA, S. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, apr. 1986, p. 1051—1058.

E.B.

Clorura de aluminiu şi cupru (I.) pe suport de carbon activ drept adsorbant solid pentru oxid de carbon. Sînt descrise proprietăţile de adsorbţie şi de desorbţie pentru CO ale unor adsorbanţi de clorură de aluminiu şi cupru (I), $AlCuCl_4$, pe carbon activ, preparaţi prin amestecarea carbonului activ cu o soluţie toluenică de $AlCuCl_4$, urmată de îndepărtarea fazei lichide la presiune de 6 torr şi temperatură de 100°C. Măsurătorile ariei suprafeţei BET arată că aria suprafeţei (870 m^2g^{-1}) a absorbantului reprezintă circa 70% din valoarea (1 230 m^2g^{-1}) a carbonului activ iniţial. Adsorbantul adsoarbe rapid CO în contact cu un amestec de CO—N_2, la 20°C, sub 1 atm. Raportul molar la echilibru al CO adsorbit faţă de $AlCuCl_4$ pe carbon activ este 1,03; cantitatea de $AlCuCl_4$ pe suport este 17,2 mmol. După ce a fost supus unei presiuni scăzute (6 torr) la 20°C, timp de 10 min, adsorbantul a fost supus unui contact cu amestecul de CH—N_2 în raport de 9:1; adsorbantul manifestă a adsorbţie rapidă şi valoarea la echilibru a CO adsorbit a fost 8,8 mmol. Ciclul de adsorbţie-desorbţie, format din adsorbţia a 8,8 mmol de CO la 760 torr şi desorbţia aceleaşi cantităţi de CO la 6 torr, a fost repetat de cinci ori; nu s-au constatat modificări măsurabile ale rezultatelor, raportul molar al CO adsorbit faţă de $AlCuCl_4$ menţinîndu-se constant la 0,51. Capacitatea de adsorbţie de CO manifestată de $AlCuCl_4$ pe carbon activ rămîne practic neschimbată la contacte repetate cu azot conţinînd 9 000 p.p.m. apă. Înalta selectivitate observată la adsorbţia de CO de către adsorbant este atribuită unei acoperiri eficiente a suprafeţei carbonului activ de către $AlCuCl_4$; CO este adsorbit prin coordinare la sarea dublă.

HIRAL, H., WADA, K. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, apr. 1986, p. 1043—1049.

E.B.

Relaţii între caracteristicile fizico-chimice şi proprietăţile adsorbtive ale prafului Winkler. La obţinerea gazului de sinteză după procedeul Winkler se formează un produs rezidual, cu conţinut de carbon, cunoscut ca praf Winkler, care prezintă bune proprietăţi adsorbtive, din care cauză este folosit pentru purificare eficientă, în special pentru ape reziduale cu conţinut de fenol. Deoarece caracteristicile fizico-chimice ale prafului Winkler variază în limite relativ mari, în funcţie de materia primă şi de condiţiile de lucru, pentru valorificarea optimă a capacităţii de adsorbţie trebuie să se cunoască modificările survenite. Pentru aceasta este necesară cunoaşterea relaţiilor dintre caracteristicile fizico-chimice şi proprietăţile adsorbtive ale prafului Winkler. Procesul de adsorbţie poate fi reprezentat printr-o izotermă Freundlich, al cărui parametru exponenţial este dependent de caracteristicile fizico-chimice tipice şarjei. Corelaţii liniare între încărcarea specifică cu fenol, la o concentraţie la echilibru a fenolului constantă, şi suprafaţa BET a adsorbantului, respectiv, în cazul de faţă, a conţinutului de carbon proporţional cu această suprafaţă, pot fi folosite pentru calcularea în prealabil a rezultatului pentru adsorbţie atunci cînd se modifică caracteristicile prafului Winkler tipice şarjei. Pe baza corelaţiilor este posibilă controlarea menţinerii cerinţelor indicate în prealabil, în dependenţă de caracteristicile şarjei, şi minimalizarea cantităţii necesare de praf Winkler.

TILLE, A. KRAFT, M., STOCKHAUSEN, R. şi SCHRÖDER, L., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 7, iul. 1986, p. 303—305.

E.B.

Studiul experimental al teoriei termodinamice statistice a umflării pe geluri de polimer reticulate chimic. IV. Studiul aditivităţii componentelor de potenţial chimic. Pentru a stabilii în ce măsură teoriile de reticulare clasice pot fi aplicate la descrierea proprietăţilor sis-

temelor reale, autorii au efectuat pe geluri de poli(alcool vinilic) poli(acetat de vinil) şi poli(alcool vinilic—acetat de vinil) studii de reducere a gradului de umflare mecanică şi de echilibru. Gelurile de poli(alcool vinilic) şi de poli(acetat de vinil) au fost preparate din geluri de poli(alcool vinilic—acetat de vinil) prin transformare de polimer analog. Componenta dependentă de reţeaua sterică a variaţiei potenţialului chimic al agentului de umflare a fost determinată în funcţie de fracţia de volum a polimerului. Autorul a stabilit că hidrogelurile de poli(alcool vinilic—acetat de vinil) aflate în echilubru de umflare pot fi bine descrise pe baza teoriei James-Guth. Comportarea diferită de cea teoretică a sistemelor de poli(alcool vinilic)—apă şi poli(acetat de vinil)—toluen a fost explicată de autor prin modificarea parametrului de interacţiune polimer—solvent sub acţiunea reticulării.

HORKAY, F., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 5, mai 1986, p. 196—202.

A.W.

Studii Mössbauer asupra structurii soluţiilor. Spectrele Mössbauer înregistrate în lichide răcite la temperaturi coborîte furnizează informaţii privind următoarele proprietăţi ale soluţiilor studiate: hidratarea şi solvatarea sărurilor conţinînd izotopi activi Mössbauer; formarea de complecşi şi hidroliza în soluţiile de compuşi conţinînd fier, staniu, europiu sau antimoniu, reacţii de schimb de electroni între staniu (II) şi staniu (IV), respectiv fier (II) şi fier (III). Constantele de echilibru şi de stabilitate ale speciilor dizolvate pot fi obţinute pe baza intensităţii liniilor din spectrele Mössbauer. Studiul Mössbauer al relaxării de spin paramagnetic şi comportarea superparamagnetică a soluţiilor de sare de fier (III) pot da informaţii cu privire la polimerizare şi distribuţiile particulelor după mărime ale compuşilor de fier (III). Articolul caută să demonstreze utilizările de mai sus ale tehnicii Mössbauer.

VÉRTES, A şi. CZAKÓ-NAGY, I., Acta Chim. Hung., **121** nr. 1—2 ina-febr. 1986, p. 215—231.

A.W.

Influenţa formării emulsiilor in situ. S-a cercetat comportarea reologică a sistemelor petrol-apă-agenţi tensioactivi. Comportarea fazelor sistemului implică cuprinderea tipurilor I, II şi III după clasificarea lui Winsor. Pe baza rezultatelor experimentale, se discută legătura dintre proprietăţile reologice şi compoziţia emulsiilor. S-a arătat că valorile extreme ale proprietăţilor de curgere ale sistemelor petrol-apă-agent tensioactiv sînt strîns legate de condiţiile de fază şi pot fi determinate din compoziţia sistemului pe baza solubilităţii relative a agentului tensioactiv în petrol. Comportarea reologică a emulsiilor s-a determinat din condiţiile lor de curgere. Curbele de curgere măsurate cu ajutorul unui viscozimetru pot fi aplicate mediilor poroase cu utilizarea raporturilor experimental măsurabile. Relaţia dintre comportarea reologică şi compoziţie a fost de asemenea demonstrată în timpul experimentelor de înnecare. Informaţiile astfel obţinute au fost folosite cu succes la recuperarea avansată a petrolului.

SCHMIDT, L., KORODI, P. şi BALINT, V., Erdöl Erdgas Kohle, **102**, nr. 4, apr. 1986, p. 177—184.

T.S.

Studii de fotoconductivitate asupra polietilenei γ-iradiate. S-a efectuat un studiu de fotoconductivitate pe polietilenă de joasă şi înaltă densitate iradiată cu radiaţii γ, utilizînd 3-metilpentan, clorură de metilen şi hexafluorbenzen ca dopanţi. S-au făcut şi măsurători de absorbţie optică şi RES. În acelaşi mod s-a studiat şi poli(4-metil-1-pentena). Procesul de generare a fotocurentului nu a putut fi atribuit total fenomenului de fotodetrapare a electronilor trapaţi în polietilenă, care contribuie într-o măsură dominantă la generarea fotocurentului în domeniul IR şi poate de asemenea contribui în parte în regiunea vizibilului, dar nu şi în UV. Un alt proces determină generarea unui fotocurent în UV şi, probabil, şi în vizibil. Pe o bază preliminară s-a atribuit acest proces fotodetaşării electronilor carbanionilor care se formează prin reacţia radicalilor şi electronilor.

KIMURA, T., UEDA, Y. şi HIRAI, Y., Can. J. Chem., **64**, nr. 4 apr. 1986, p. 695—701.

T.S.

Cercetări cinetice cu privire la metanizarea pe catalizatori de nichel. La metanizare, proces folosit în industria chimică pentru purificarea înaintată a gazului de sinteză, componentele CO şi CO_2, împreună cu H_2, sînt trecute în metan şi apă. Important în proces este faptul ca oxizii de carbon, existenţi în proporţie de 6 000, respectiv 3 000 p.p.m., să fie reduşi la 1 pînă la 10 p.p.m. Autorii au efectuat cercetări cu privire la cinetica de reacţie cu scopul de a elabora bazele pentru o metodă de testare standard pentru determinarea activităţii catalizatorilor de metanizare; de a stabili un test rapid pentru determinarea activităţii catalizatorilor de metanizare; de a găsi condiţiile optime pentru funcţionarea catalizatorilor în industrie. Cercetările experimentale au fost efectuate pe două instalaţii, una conţinînd un reactor diferenţial cu circuit, iar cealaltă avînd un cap de măsurare cu spălare cu gaz pentru analiză termică diferenţială. În aceste instalaţii a fost urmărită formarea metanului pe doi catalizatori Leuna, într-un larg domeniu de temperatură, presiune şi compoziţie de gaz.

MEY, F., SPINDLER, H., ROHLÄNDER, W. şi WEISSENBORN, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 7, iul. 1986, p. 300—304.

E.B

Reacţii în stare solidă în catalizatori şi componente de catalizatori. II. Cu privire la reactivarea catalizatorilor de Pt-Ir/Al_2O_3 cu clor în diferite gaze purtătoare. Catalizatorii de Pt/Al_2O_3, respectiv Pt-Me/Al_2O_3 (Me = de exemplu, Re, Ir), la reformarea catalitică suferă o serie de transformări reversibile şi ireversibile, din care cauză, la anumite intervale de timp, trebuie reactivaţi. Cu privire la natura proceselor elementare la reactivarea catalizatorilor de reformare nu există pînă în prezent multe indicaţii. Din cercetări anterioare, autorii au dedus că acţiunea clorului, respectiv a unor compuşi cu clor, produc, pe lîngă o mărire a aciditătii materialului-suport, şi o modificare a stării de oxidare a componentelor active în catalizator. Prezenta lucrare se referă la influenţa tratării cu $Cl_2—O_2$ şi Cl_2—Ar asupra modificării dispersiei metalului, stării de oxidare, comportării la reducere şi aciditătii suprafeţei unor catalizatori de Pt-Ir/Al_2O_3 (Pt 80-Ir 20, Pt 60-Ir 40) îmbătrîniţi. S-a lucrat în sistem dinamic şi la temperaturi de 300, 450 şi 550°C, clorul, care există în cantitate definită în curentul de gaz purtător, trecînd peste catalizator la temperaturile indicate. S-a constatat că în cursul clorurării, în catalizatorul bimetalic se formează aceiaşi compuşi metalici ca în cazul catalizatorului monometalic Me/Al_2O_3 (Me = = Pt, Ir). În dependenţă de condiţiile de clorurare, respectiv de oxidare, se formează cristale mixte de Pt-Ir, de dispersitate variată: După tratarea cu $Cl_2—O_2$, respectiv Cl_2—Ar, nivelul de aciditate al catalizatorului se ridică. Este reliefată eficienţa oxiclorurării pentru reactivarea catalizatorilor de reformare Pt-Ir/Al_2O_3.

BIRKE, P., BOHM, D., ENGELS, S., KLEMPIN, J. şi THOMAS, W., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 7, iul. 1986, p. 296—300.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Dezvoltarea surselor de radiaţii prin catod cu cavitate. II. Studiul efectului cilindrului situat în cavitatea catodului. Autorul a examinat efectul exercitat în cazul surselor de radiaţii prin catod cu cavitate de cilindri cu diferite lungimi şi diametre plasaţi în cavitate asupra intensităţii luminii emise provenind de la materialul cavităţii, respectiv al cilindrului introdus. El a constatat că, introducînd într-o cavitate cu raportul corespunzător dintre lungime şi diametru un cilindru cu lungimea optimă (de exemplu un cilindru cu lungimea de 12—13 mm într-o cavitate cu lungimea de 25 mm şi diametrul găurii de 5 mm), acesta poate prelua rolul de suport al probei al peretelui cavităţii, adică nu peretele cavităţii, ci în primul rînd materialul cilindrului va fi acela care se dezagregă, se volatilizează, respectiv se

excită. Prin izolarea generatoarei cilindrului, precum şi prin alegerea corespunzătoare a tensiunii şi curentului, se poate realiza ca practic să se excite numai faţa terminală a cilindrului, respectiv proba plasată pe aceasta. Astfel, introducerea probei devine foarte simplă şi bine reproductibilă. Autorul a determinat efectul cilindrilor plasaţi în cavitate asupra cîmpului electric de forţă format în cavitate (asupra curbelor de potenţial şi a liniilor de forţă), precum şi temperatura de excitare a vaporilor metalici de-a lungul axului. Curbele de potenţial pătrund numai pînă la faţa terminală liberă a cilindrului situat în cavitate, tot acolo avînd loc şi concentrarea liniilor de forţă. Maximul temperaturii de excitare a vaporilor metalici (şi gradientul maxim), cît şi intensităţile maxime de linii provenite de la materialul cilindrului s-au obţinut la un raport dintre lungimea cilindrilor şi cea a cavităţii de 1:2.

PAPP, L., Magy. Kém. Folyoirat, 92, nr. 5, mai 1986, p. 299—213.

A.W.

Detectarea independentă, pe cale electrochimică, a H_2O_2 şi O_2 în soluţii alcaline apoase, pe un electrod de aur alchilsilanizat. Detectarea H_2O_2 şi O_2 în mod independent, din amestecurile lor, prin metode electrochimice sau metode convenţionale, ca spectrometria de masă şi cromatografia, este dificilă, deoarece undele pentru H_2O_2 şi O_2 pe electrozi se suprapun şi H_2O_2 se descompune cu uşurinţă în O_2 şi H_2O în aparatele de spectrometria de masă şi de cromatografie. Autorii au efectuat studii de voltametrie ciclică pentru H_2O_2 şi O_2 în soluţii alcaline apoase folosind electrozi staţionari de aur nemodificaţi sau modificaţi cu dodeciltrietoxisilan. Pentru H_2O_2 şi O_2 pe electrodul nemodificat s-au observat două unde catodice, dar numai a doua undă a fost observată pentru H_2O_2 pe electrodul modificat. Deoarece, din cauza suprapunerii primei unde catodice pentru H_2O_2 peste cea pentru O_2, pe electrodul nemodificat, dispare prima undă pentru H_2O_2, devine posibilă distingerea dintre O_2 şi H_2O_2 pe electrodul modificat. S-a urmărit influenţa alchilsilanizării asupra diminuării şi dezvoltării de H_2O_2 sau O_2 pe electrozi de aur, folosind în acest scop electrozi de aur inel-disc, rotativi, nemodificaţi sau modificaţi. Se discută mecanismul de reducere a H_2O_2 pe baza indicaţiilor obţinute la modificarea chimică a electrozilor de aur şi aplicarea metodei la detectarea independentă de H_2O_2 şi O_2.

FUJIHIRA, M. MUKAKI, H. şi AOYAGUI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, apr. 1986, p. 975—980.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a unor microcantităţi de ruteniu (III) şi platină (IV) cu mono-(tiosemicarbazona) acenaftenchinonei. La adăugarea unei soluţii de mono(tiosemicarbazona) acenaftenchinonei la o soluţie de Ru(III) sau Pt(IV) se formează complecşi (metal: ligand = 2:1) coloraţi în galben-portocaliu, solubili în N,N-dimetilformamidă (DMF). Prezentul studiu a fost efectuat în vederea investigării posibilităţii de a folosi această reacţie pentru determinarea spectrofotometrică a ruteniului şi platinei. S-a lucrat în mediu de 70% DMF, în care are loc completa dizolvare a complecşilor. Studiile au fost efectuate la 655, respectiv 515 nm, cînd complecşii de ruteniu cît şi cei de platină arată absorbţie maximă. Domeniul optim de *p*H a fost 5,3-6,8, respectiv 1,9-4,1, pentru cele două metale. Legea lui Beer este respectată pînă la 9,39 şi 13,58 p.p.m., domeniile de concentraţii optime fiind 2,01—7,09 p.p.m., pentru ruteniu, respectiv 2,82—11,6 p.p.m. pentru platină. Sensibilitatea Sandel este 0,01 $\mu g/cm^2$ pentru ruteniu şi 0,01 $\mu g/cm^2$ pentru platină, la $\log I_0/I = 0{,}001$, cu absorbtivitate 9843,9 şi, respectiv, 12 000 $mol^{-1}\ cm^2$. A fost studiată influenţa diverşilor ioni asupra determinării celor două metale. Pentru verificarea sensibilităţii reactivului, metoda a fost aplicată la determinarea platinei în aliaje, respectiv în soluţii de Pt-Ni şi Pt-W, cu compoziţii similare aliajelor. Rezultatele obţinute au fost satisfăcătoare.

SINGH, S. K., SHARMA, R. K. şi SINDHWANI, S. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, apr. 1985, p. 1223—1227.

E.B.

Profilul analitic al clorhidratului de Denzimol, un nou medicament anticonvulsiv. S-au determinat proprietăţile fizico-chimice ale clorhidratului de N-{B-[4-(B-feniletil) fenil]-ß-hidroximetilimidazol (clorhidrat de Denzimol), un nou medicament anticonvulsiv: solubilitatea, coeficientul de distribuţie, higroscopicitatea, punctul de topire, calorimetria diferenţială de baleiaj, constanta de disociere aparentă. Impurităţile potenţiale provenite din sinteza medicamentului au fost izolate, identificate şi caracterizate, pentru a se obţine cele mai potrivite procedee analitice pentru testarea compusului. Principalele impurităţi s-au sintetizat prin acilare Friedel-Crafts a *sim*-difenilmetanului. Pentru determinarea şi evaluarea clorhidratului de Denzimol şi a impurităţilor sale potenţiale s-au utilizat o serie de metode analitice elementare, titrarea în mediu neapos, cromatografia pe strat subţire cromatografia, în fază lichidă, cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă, colorimetria, ultimele patru permiţînd determinarea limitelor impurităţilor luate în consideraţie. De asemenea, s-a studiat stabilitatea clorhidratului de Denzimol la temperatură de 35—45 şi 55°C. lumină naturală, lumină artificială generată de raze ultraviolete, umiditate relativă de 75%, umiditate relativă de 100%.

TAJANA, A., SIBILIA, C., CAPPELLETTI, R., CORA, A. şi NARDI, D., Boll. Chim. Farm., 125, nr. 1, ian. 1986, p. 7—20.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Fotoevoluţia hidrogenului din apă pe TiO_2 modificat. II. Fier, cobalt şi nichel pe TiO_2. S-au preparat probe de TiO_2, cu adaosuri de fier, cobalt şi nichel metalic prin reducerea probelor dopate cu Fe_2O_3, Co_3O_4 şi NiO în hidrogen, la temperaturi ridicate. Unii catalizatori au fost studiaţi prin difracţie de raze X şi s-au determinat suprafeţele lor specifice. Studiile de compoziţie arată reducerea incompletă a Fe, Co şi Ni la metale. Activitatea probelor în fotogenerarea hidrogenului din soluţii apoase 0,01M de EDTA creşte în ordinea $Co/TiO_2 < Fe/TiO_2, < Ni/TiO_2$. Nichelul promite, deci, a fi un catalizator pentru generarea de hidrogen. Avantajul Ni faţă de metalele nobile este preţul lui mai mic, iar dezavantajele sînt activitatea mai mică şi imposibilitatea de a lucra în medii acide. Prezentul studiu scoate în evidenţă posibilitatea de a disocia apa pe un catalizator Ni/TiO_2 şi arată influenţa diverşilor factori, ca *p*H sau diverse soluţii de electroliţi, asupra fotoproducerii H_2. Apare necesitatea reducerii complete a NiO. Autorii consideră că viitoarele studii pe Ni depus pe TiO_2 sau alt semiconductor vor putea furniza fotocatalizatori eficienţi pentru disocierea apei.

ZIELINSKI, S. şi SOBCZYNSKI, A., Acta Chim. Hung., 121, nr. 3, mart. 1986, p. 305—312.

A.W.

Contribuţie la caracterizarea unor calităţi de silice pulverulente, amorfe, obţinute prin sinteză. Obţinerea produselor de silice se face după procedee, deseori foarte diferite. După sistematica lui Ferch, procedeele de obţinere pot fi clasificate în: procedee pirogene sau termice (hidroliza cu flacără, procedee cu arc electric şi procedee pe cale umedă (procedee de precipitare, procedee de gelificare, procedee hidrotermice). Funcţie de diferitele procedee de obţinere, rezultă silice cu proprietăţi diferite. Pentru caracterizarea şi evaluarea aplicabilităţii în practică a diferitelor calităţi de silice, în literatură sînt descrişi numeroşi parametri fizico-chimici. În cadrul studiului lor, autorii au aratat, pe baza a cinci calităţi tipice de silice pulverulentă, amorfă, obţinute pe cale de sinteză, că măsurătorile ariei suprafeţei, comportarea la descompunere termică şi determinarea căldurii de umezire în apă pot conduce la concluzii importante cu privire la structura chimică şi fizică a suprafeţei. Astfel, în special în legătură cu procesul de obţinere şi cu alte proprietăţi de suprafaţă (suprafaţa specifică, indicele de adsorbţie

a bromurii de cetiltrimetilamoniu), se pot trage concluzii referitoare la densitatea grupelor silanol şi la comportarea lor termică, cît şi la microporozitate. De asemenea, din mărimea entalpiei de umezire, referitoare la suprafaţă, se pot trage oarecare concluzii cu privire la procesul de obţinere.

SEIDEL, J., STRAUSS, H., HUHN, H.-J. şi RUTKOWSKI, R., Czem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 7, iul. 1986, p. 293—296.

E.B.

Studii calorimetrice şi de spectroscopie Raman cu privire la formarea unor tiocianato-complecşi de cadmiu (II) în soluţie apoasă. Au fost efectuate studii termodinamice cu privire la formarea unor tiocianato-complecşi de Cd(II) în soluţie apoasă, prin calorimetrie la 25°C. Pentru calorimetrie a fost folosit un sistem „on-line" controlat prin computer. Datele calorimetrice obţinute au fost analizate simultan considerînd formarea de tiocianato-complecşi mono- şi polinucleari de Cd(II), $[CdX_n]^{(2-n)}$, unde $n = 1-4$, respectiv $[Cd_2X]^{3+}$, N fiind SCN. Pentru aceşti complecşi s-au stabilit, prin metoda celor mai mici pătrate, constantele de formare, entalpiile şi entropiile. Faptul că valorile pentru entalpii şi entropii la a treia etapă consecutivă sînt pozitive reprezintă o indicaţie că, în această etapă, are loc eliberarea moleculelor de apă care solvatează ionul Cd^{2+}. La formarea ionului $[CdX_3]^-$, simetria în jurul ionului de metal din octaedrică devine tetraedrică. Au fost efectuate de asemenea măsurători de spectre Raman în soluţii apoase de tiocianat de Cd(II) în care a fost variat raportul dintre ionii de metal şi de ligand. Se consideră că la formarea de complecşi, ionul SCN^- coordinează la ionul Cd^{2+} în prima etapă prin atomul N, în a doua etapă prin atomul S, în a treia etapă prin atomul N şi în ultima etapă prin atomul S. Pe baza datelor termodinamice se sugerează tipul de legătură între ionul SCN^- şi ionul Cd^{2+} în diferiţii complecşi.

ISHIGURO, S., YAMAMOTO, K. şi OHTAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, apr. 1986, p. 1009—1014.

E.B.

Noi complecşi metalici ai unor ioni metalici bipozitivi cu derivaţi de tiosemicarbazidă şi semicarbazidă. Se relatează despre prepararea şi caracterizarea unor ioni metalici bipozitivi cu 1-acetil-4-fenil-3-tiosemicarbazidă (ATSC) şi 1-acetil-4-fenil-3-semicarbazidă (ASC). Datele de analize chimice, conductivităţi molare, polarografie, măsurători magnetice şi studii spectrale (IR, RMN, VIZ) au fost utilizate pentru a elucida structura complecşilor de metale. Spectrele în IR arată că ATSC acţionează ca un ligand bidentat şi reacţionează prin forme cetonice şi/sau enolice, în timp ce ASC se comportă în mod bidentat şi/sau tetradentat. ASC se comportă de asemenea ca un agent reducător faţă de clorura şi bromura de cupru (II) formînd complecşi Cu(I), diamagnetici, care sînt oxidaţi lent la complecşi de Cu(II) prin expunere la aer timp de circa o săptămînă. Sulfatul şi acetatul de Cu(II) sînt stabili şi nu prezintă tendinţa de a se reduce. Se propun stereochimii diferite pentru complecşii de Co(II), Ni(II) şi Cu(II) în conformitate cu datele studiilor spectrale şi magnetice. Se discută anomalia momentului magnetic al $[Cu(ATSC\text{-}H)Cl]_2$.

EL-ASMY, A. A.-H., BEKHEIT, M. M., IBRAHIM, K. M. şi MOSTAFA, M. M., Acta. Chim. Hung., 121, nr. 4, apr. 1986, p. 391—402.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

2-Tiazolin-5-tione, un nou tip de sinteză şi reacţii de heterociclu cu sulf. Se descrie sinteze simple ale 2-tiazolin-5-tionelor 4,4-disubstitute, care pînă acum erau greu de obţinut. Aceşti compuşi sînt stabili şi suferă numeroase reacţii diferite. Primul tip de reacţie discutat în articol sînt ciclosubstituţiile, care au loc prin încălzirea în prezenţă de acetilene deficitare în electroni. Astfel se formează 1,3-ditiafulvene, prin eliminare de nitril. Tiazolintionele manifestă o comportare chimică diferită în reacţiile cu inaminele. Prin încălzire, se formează tiazolinilidentioamide şi -tiocetone, printr-o cicloadiţie [2+2], urmată de o reacţie de deschidere a inelului electrociclic. Al treilea tip de reacţie a fost observat în transformarea cu reactivi 1,3-dipolari. Benzonitriliubetainele generate in situ suferă o cicloadiţie 1,3-dipoară la legătura dublă C=S exociclică şi formează ditiaspiro-[4,4]nonadiene.

HEIMGARTNER, H., Croat. Chem. Acta, 59, nr. 1, 16 mai 1986, p. 237—265.

A.W.

Rearanjarea catalizată de baze a sărurilor de 2-vinilpirazoliu în 1,2-dihidropirimidine. Transformarea inelului sărurilor de 2-vinilpirazoliu în dihidropirimidine este ultima treaptă a unui proces care porneşte de la pirazoli neutri. Pe global, duce la inserţia unui fragment de >CE-CHOH-E (E = COO ME) între cei doi atomi de azot ai unui pirazol substituit în poziţia 1. Dihidropirimidinele formate au fost identificate spectroscopic (RMN de ^1H şi ^{13}C), iar configuraţia relativă a centrilor chirali s-a stabilit prin analiză structurală cu raze X a picratului. În final, se propune un mecanism plauzibil pentru formarea şi epimerizarea dihidropirimidinelor.

ELGUERO, J. şi HOZ, A. de la şi PARDO, C., Croat. Chem. Acta, 59, nr. 1, 16 mai 1986, p. 153—163.

A.W

INGINERIE CHIMICĂ

Probleme de coalescenţă în procese chimice. Separarea a două faze nemiscibile între ele prezintă în multe cazuri greutăţi în industrie. Ca urmare, în ultimul timp cercetarea s-a îndreptat mai intens spre acest domeniu. În articol sînt prezentate o serie de exemple din procese chimice unde apar probleme de separări de faze, urmările pe care o poate avea o coalescenţă incompletă şi factorii care influenţează coalescenţa. Sînt interpretate separatoarele de faze pe bază de încercări continue şi statice. Pe baza cauzelor pentru o separare de faze defectuoasă sînt indicate măsuri pentru îmbunătăţirea acesteia: modificarea proprietăţilor fizice, schimbarea dispersării, folosirea unor auxiliare mecanice pentru separări (umpluturi, filtre de coalizare), aplicarea unui cîmp electric, centrifuge şi hidrocicloane, adaosuri chimice care ajută coalescenţa. Întrucît problemele de coalescenţă pot avea un caracter foarte variat şi deci necesită o tratare diferenţiată, sînt prezentate indicaţii de care trebuie să se ţină seamă la rezolvarea unor probleme ce se pot ivi la separări de faze.

BERGER, R., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 6, iun. 1986, p. 449—456.

E.B.

Descrierea separării de particule prin forţe de inerţie cu ajutorul unei caracteristici derivate prin analiză dimensională. Consideraţii de analiză dimensională se întîlnesc numai rareori la separarea de particule. În articol se arată că şi în acest caz caracteristicele pot avea un rol important, în măsură în care separarea de particule se bazează pe forţe de inerţie. Gradul fracţional de separare depinde de o multitudine de parametri operaţionali, care pot fi atribuiţi la trei caracteristici, fără dimensiuni, independente: numărul Stokes, numărul Reynolds şi numărul Euler. Bazată pe un vast material experimental, analiza dimensională arată că, pentru numere Reynolds suficient de mari şi un domeniu larg de numere Euler, separarea prin forţe de inerţie depinde numai de parametrul de separare, care poate fi considerat ca un raport a două energii: energia caracteristică de separare (produsul dintre energia inerţială a particulei şi coeficientul de pierdere de presiune a separatorului) şi energia de frecare consumată în suprafaţa limită a corpului ciocnit. În acest mod, separarea prin inerţie este trecută de la o problemă de curgere, complicată şi greu de prevăzut, la o problemă globală şi energetică mai importantă pentru practică, în care pierderea de presiune are rol important.

BURKHOLZ, A., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 7, iul. 1986, p. 548—564.

E.B.

Modelarea unor separări prin curent ascendent de apă ţinînd seamă de condiţii de curgere turbulentă. Separările prin curent ascendent de apă au multiple

aplicaţii, de exemplu la clasarea de pietrişuri, nisipuri şi agenţi de abraziune sau la sortarea unor produse agricole şi materii prime secundare sfărîmate. În articol se prezintă un concept pentru modelarea unor asemenea separări în condiţii de curgere turbulentă. Conform principiului de acţiune a unei separări prin curent ascendent de apă, amestecul polidispers de particule care trebuie separat este introdus la mijlocul aparatului de separare; prin aparat curge un curent de apă în sens contrar direcţiei cîmpului. Sub influenţa forţelor care acţionează asupra unei particule şi din cauza unor influenţe stocastice, particulele fie că se ridică odată cu curentul de apă, fie că se lasă în jos, în sens contra curentului. Pentru modelarea procesului de separare s-au ţinut seamă de următoarele premise: concentraţia particulelor în zona procesului este suficient de mică încît repartiţiile după concentraţie a claselor de particule se stabilesc independent între ele; coeficientul de transport convectiv şi cel difuziv ale unei clase de particule sînt constante peste întreaga zonă a procesului; inerţia particulelor este neglijată. Sînt derivate ecuaţii pentru funcţia de separare şi durata medie de menţinere a particulelor în zona procesului.

BÖHME, ST. şi SCHUBERT, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, iul. 1986, p. 290—293.

E.B.

Un concept de proiectare pentru extractoare pulsatoare cu talere perforate. Pe baza progreselor înregistrate în ultimii ani cu privire la proiectarea unor extractoare pulsatoare cu talere perforate a fost elaborat un concept după care diametrul coloanei se stabileşte din încărcarea cu flux, iar lungimea coloanei se determină din profilul de concentraţii. Pentru aplicarea conceptului propus este necesară cunoaşterea unor parametri care descriu hidrodinamica şi comportarea la transferul de masă şi care, la rîndul lor, depind de proprietăţile fizice, condiţiile de lucru şi datele constructive ale extractorului şi se influenţează reciproc. Pentru stabilirea parametriilor hidrodinamici există corelaţii sau modele, care conduc la prevederi suficient de exacte. Termenul de transfer de masă poate fi stabilit din corelaţii Sherwood pentru picătura singură, folosindu-se pentru calcul diametrul Sauter al picăturii. Coeficientul total de transfer de masă poate fi indicat ca funcţie de lungimea coloanei. Deşi posibilitatea de calculare nu este suficientă pentru o proiectare pur „teoretică" a unei coloane, ea conduce totuşi la o mai bună planificare a experimentărilor şi la o mai exactă apreciere în prealabil a cheltuielilor. În plus, este redusă cheltuiala pentru experimentări, întrucît variantele de proiectare şi optimizările pot fi efectuate pe cale de calcul.

REISSINGER, K.-H. şi MARR, R., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 7, iul. 1986, p. 540—547.

E.B.

Cu privire la interpretarea unor coloane cu umplutură pentru transferul direct de căldură de la gaze fierbinţi la lichide. Transmiţătoarele directe de căldură sînt aparate pentru trecerea căldurii de la gaze arse sau alte gaze reziduale la apă, fără pereţi separatori. Pentru asemenea transmiţătoare de căldură, autorii au calculat profilul de temperatură în lungul coordonatei axiale şi au verificat experimental contactarea gazelor arse fierbinţi cu apa în coloane cu două umpluturi diferite. Pentru modelul matematic au fost formulate ecuaţii diferenţiale pentru transferul de căldură şi transferul de masă derivate pe baza modelului fluxului cu piston. O premisă importantă este menţinerea constantă a vitezelor de gaze şi de lichid peste secţiunea transversală a aparatului. Coeficientul de transfer de masă şi aria efectivă a suprafeţei au fost calculate cu ajutorul unor ecuaţii cunoscute din literatură şi obţinute prin investigaţii modelare cu privire la procesul de absorbţie la temperatură obişnuită. Coeficientul de transfer de căldură a fost stabilit printr-o analogie Lewis. Valorile determinate sînt în bună concordanţă cu datele obţinute experimental pe o instalaţie pilot. Aceasta confirmă şi faptul că faza gazoasă părăseşte aparatul practic saturată cu vapori de apă. Totodată justifică posibilitatea unor simplificări simţitoare ale programului de calcul pentru transferul direct de căldură, deoarece toţi parametrii de intrare şi de ieşire pentru aparat pot fi introduşi direct în cazul determinării înălţimii umpluturii.

KOLEV, N., PHILIPOVA, N., DARAKCIEV, R. şi WINKLER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 7, iul. 1986, p. 287—289.

E.B.

Instalaţie de distilare controlată prin calculator. Este prezentat un sistem de control automat al unei coloane de distilare continuă—instalaţie pilot — condusă de un calculator. Sînt definite criteriile operative care permit minimizarea costurilor energetice şi a pierderilor de producţie asociate operării coloanei. Se dovedeşte că utilizarea calculatorului are avantajul flexibilităţii şi reliabilităţii şi reduce consumurile de utilităţi, necesarul de manoperă şi durata atingerii stării staţionare.

BERTUCCO, A., BORTOLINI, P., ş.a., Riv dei Comb., **40**, nr. 2, febr. 1986, p. 33—44.

T.S.

Proiectarea coloanelor pentru rafinarea fizică a uleiurilor — teorie şi practică. Pentru proiectarea termodinamică a dezacidulării distilative a grăsimilor şi uleiurilor se utilizează, în lipsă de suficiente date asupra echilibrelor de faze, anumite simplificări, care nu descriu în mod corect comportarea reală a unor asemenea sisteme la distilare. Într-o instalaţie pilot sînt efectuate de peste trei ani experienţe privind rafinarea fizică şi dezodorarea. Paralel cu aceste experienţe s-au făcut simulări la calculator, utilizîndu-se diferite aranjamente, în vederea determinării coeficienţilor de activitate. Pe baza cîtorva exemple, se compară rezultatele calculelor teoretice cu valorile găsite în practică.

SHADIAKHY, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 5, mai 1986, p. 173—176.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Desulfurarea gazelor de ardere — sursă potenţială de materii prime. Autorii trec în revistă acele metode ale desulfurării ulterioare a gazelor de ardere, la care îndepărtarea conţinutului de dioxid de sulf al gazelor poate fi cuplată cu obţinerea unui produs final valorificabil. Dintre aceste tehnologii pot prezenta interes procedeele cu var, care produc gips valorificabil, procedeul Walther, vizînd obţinerea sulfatului de amoniu, procedeul Wagner-Bíró care produce sulfat de magneziu, procedeul Wellman-Lord respectiv al firmei Bergbau Forschung, producînd acid sulfuric sau sulf. O tehnologie de desulfurare a gazelor de ardere ducînd la un produs final valorificabil este şi desulfurarea catalizată cu mangan, elaborată la Institutul Central pentru Dezvoltări Miniere (KBFI — R.P.U.). În articol se prezintă antecedentele şi dezvoltarea procedeului. Se tratează detaliat procedeul cu catalizator de mangan realizat prin utilizarea nămolului roşu ca agent de desulfurare. În cursul acestuia, alături de desulfurarea gazului de ardere, se poate obţine şi aşa-numitul nămol roşu înnobilat, cu conţinutul de Na_2O scăzut, care poate intra în consideraţie ca purtător de fier sau poate fi utilizat în industria de ciment, pentru suplimentarea cenuşii de pirită de import.

PODHORÀNYI, GY. şi TAKÁCS, P., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 5, mai 1986, p. 179—181.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Unul din procesele fundamentale ale industriei chimice pe bază de gaz de sinteză: reacţia de lungire a catenei metanolului (homologizare). O nouă ramură ştiinţifică în curs de dezvoltare în zilele noastre este aşa-numita chimie a C_2, care se ocupă de transformarea gazului de sinteză şi de realizarea tehnologică a reacţiilor. Unul din procesele de bază din acest domeniu este reacţia de lungire a catenei metanolului prin cataliză omogenă, produsul urmărit fiind acetaldehida, respectiv etanolul. Homologizarea nu prezintă deocamdată un procedeu industrial, din cauza cîtorva probleme fundamentale nerezolvate, una din principalele

piedici fiind randamentul relativ redus şi selectivitatea mică. În articol se trec în revistă istoricul reacţiei de lungire a catenei, sistemele de catalizator folosite, influenţa parametrilor şi mecanismul de reacţie, reacţiile secundare, iar în final, perspectivele de viitor ale homologizării.

TASI, M. şi PALYI, GY., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 5, mai 1986, p. 190—195.

A.W.

Dezagregare spontană. Există comprimate cu compoziţii diferite care se descompun în apă fără să conţină un agent dezagregant. Acest fenomen se numeşte dezagregare spontană. În afară de apă, aceste comprimate se pot dezagrega şi în alte lichide cu diferite polarităţi; în caz contrar, din cauza umidităţii, scade rezistenţa mecanică. S-a constatat o interdependenţă între rezistenţa mecanică relativă a comprimatului umezit şi volumul de sedimentare în fluidul corespunzător. Ca agent de dezagregare acţionează componentele din comprimat care cuprind componentele ce nu se dezagregă printr-o reticulare continuă, în două straturi. Acest efect se utilizează practic pe scară redusă deoarece este valabil numai la concentraţii relativ mari, dar prezintă unele avantaje la modelarea procesului de dezagregare. Din cercetările experimentale rezultă că umflarea din mecanismul de acţiune are un rol hotărîtor la dezagregare.

ERDÖS, S., Pharm. Ind., **48**, nr. 5, mai 1986, p. 503—507.

M.M.

Evaluarea biofarmaceutică a eliberării modificate a formelor de dozaj oral. Prin cineticile eliberării lor, formele de dozaj cu eliberare prelungită a ingredientului activ influenţează viteza şi gradul de absorbţie şi, în multe cazuri, efectul terapeutic. Eliberarea principiului activ este influenţată, de asemenea, de caracteristicile farmacocinetice ale medicamentului. Utilizînd capsule şi comprimate de teofilină, drept probe, s-a testat eliberarea în vitro conform metodelor prevăzute în USP, comparativ cu metoda prin flux prevăzută în codexul farmaceutic german. S-a constatat că absorbţia ingredientului activ este influenţată de solubilitatea, permeabilitatea, polimorfismul, masa moleculară, mărimea particulei, stabilitatea chimică, enzimatică şi microbiană, precum şi de cinetica dizolvării formei de condiţionare şi consideraţii biologice. Rezultatele obţinute ilustrează importanţa testării, in vitro, ca un instrument-test în timpul condiţionării de forme cu eliberare prelungită a principiului activ. De asemenea, s-a determinat eliberarea de Indometacin şi Diclofenac din pelete, comprimate şi sisteme activate osmotic, stabilizîndu-se influenţa formei de condiţionare asupra vitezei de eliberare a principiului activ.

MÖLLER, H., Pharm. Ind., **48**, nr. 5, mai 1986, p. 514—519.

M.M.

Dezvoltarea de forme de condiţionare orale retard. Comparativ cu procedeele clasice, costisitoare şi care necesită un timp îndelungat, se prezintă o metodă de condiţionare a formelor medicamentoase orale cu eliberare prelungită a principiului activ, bazată pe o formulă de fabricaţie care asigură cel mai bun potenţial al evaluării in vivo, corelat cu viteza de dizolvare şi parametrii farmacocinetici, exemplificată în cazul a două produse. Procedeul se bazează pe tehnica de convoluţie/deconvoluţie utilizînd un model compartimental farmacocinetic. Utilizînd o relaţie matematică bazată pe datele privind dizolvarea, combinată cu parametrii farmacocinetici ai medicamentului, s-a simulat anticipat nivelele plasmatice create în cazul fiecărei formule de fabricaţie.

LEESON, L. Y., Pharm. Ind., **48**, nr. 5, mai 1986, p. 519—521.

M.M.

Condiţionarea de comprimate antigonadotrope comprimate direct. S-au studiat efectele compoziţiei excipientului, tipul de dezagregant şi concentraţia asupra caracteristicilor comprimatelor de Denazol, un androgen sintetic, testîndu-se amestecuri de excipienţi: Avicel / lactoză uscată prin sprayere şi Avicel / Emcompress. S-a analizat comparativ eficacitatea utilizării de Exploatab şi Ac-Di-Sol la concentraţii în proporţie de 1—5% greutate/greutate din greutatea totală a comprimatului. Cel mai bun amestec de excipienţi s-a constatat a fi cel de Avicel / Emcompress 50:50; comprimatele obţinute au fost uniforme din punctul de vedere al greutăţii. În cazul măririi concentraţiei de Avicel în amestecul de excipienţi s-a constatat o îmbunătăţire a rezistenţei mecanice a comprimatelor, dar o deteriorare a caracteristicilor de dizolvare. Exploatab şi Ac-Di-Sol au fost aproape egal de eficienţi. Compoziţia amestecurilor şi rezistenţa la rupere a comprimatelor se consideră principalii factori care afectează viteza de dizolvare, independent de timpul de dezagregare.

SAKR, A., RIVERA, D. şi JIMENET, W., Pharm. Ind., **48** nr. 5, mai 1986, p. 522—525.

M.M.

Contribuţii de convalidarea unei linii de producţie a formelor medicamentoase injectabile. I. Controlul microporozităţii. După umplerea fiolelor este necesar un control în vederea îndepărtării tuturor celor neînchise bine sau cu microporozităţi. Acest control se poate efectua prin două metode diferite. „Testul albastru" constă în imersia fiolelor închise într-o soluţie apoasă de albastru de metilen; conteinerul este supus la o scădere de presiune şi apoi la o creştere de presiune de aproximativ — 0,8 bari timp de 30 min şi, respectiv, la + 1 bar timp de 30 min. Testul în vid constă în expunerea fiolelor fierbinţi, imediat după procesul de sterilizare, la o scădere de presiune de —0,9 bari. Rezultatele statistice privind numărul de fiole defectuoase pun în evidenţă eficienţa testelor utilizate, în vederea asigurării menţinerii purităţii chimice a conţinutului medicamentos.

LENCIONI, E., FRANCHI, G., CORTI, P. şi PANZARASA, L., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 1, ian. 1986, p. 3—6.

M.M.

APE REZIDUALE

Cinetica purificării aerobe a apelor reziduale prin degradarea compuşilor organici şi prin nitrificare. Este prezentat stadiul actual al cunoştinţelor cu privire la cinetica purificării aerobe a apelor reziduale. Ca şi alte transformări de substanţe în industrie, purificarea aerobă, biologică, a apelor reziduale se bazează pe o cuplare de transport de masă şi reacţie, proces care poate fi înţeles mai uşor dacă este descris prin bilanţuri de materiale. Pentru aceasta trebuie să se ştie în ce măsură vitezele de reacţie depind de concentraţiile componentelor participante. Cinetica purificării aerobe a apelor reziduale prin degradarea compuşilor organici şi nitrificarea poate fi descrisă prin aşa-numita cinetică a substratului dublu (după Monod), considerîndu-se substanţele organice dizolvate, degradabile biologic, precum şi amoniul, respectiv azotitul, drept primul substrat, şi oxigenul drept al doilea substrat. Pe baza determinării diferiţilor coeficienţi cinetici a fost stabilit un model de inginerie de reacţie, care permite obţinerea de informaţii preţioase cu privire la comportarea la funcţionare a bioreactoarelor. Acest aspect este discutat pe baza a două exemple — oxidarea biologică concomitentă a compuşilor de carbon şi de azot şi degradarea, prin eliminare de oxigen, a substratului. Discutarea rezultatelor cercetărilor cinetice conduce de regulă la rezultate care pot fi confirmate calitativ prin experienţe dobîndite în practica industrială, mai ales atunci cînd sînt legate de procesele de transport în modelele de inginerie de reacţie.

WIESMANN, U., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 7, iul. 1986, p. 464—474.

E.B.

Tratamentul de oxidare pe cale umedă a apelor reziduale pe baza uşurinţei de a îndepărta SO_2. Oxidarea pe cale umedă, care este aplicată pentru materii organice rezistente la o temperatură ridicată (150—350°C) şi sub o presiune mare (3—25 MPa), şi-a găsit folosire în practică ca proces Zimmerman în domeniul tratării apelor reziduale. Pe de altă parte, ditionaţii, care formează 60—85% din totalul compuşilor de sulf din ape reziduale, sînt descompuşi de agenţi de oxidare uzuali, cum sînt clorul şi ozonul numai

în măsură de cîteva pînă la 40%. Articolul se ocupă cu oxidarea pe cale umedă a ditionatului de sodiu ca experiment-model pentru tratarea apelor reziduale pe baza uşurinţei de a îndepărta SO_x. Experimentările au fost efectuate într-o autoclavă cu agitare, la temperatură ridicată (100—300°C). S-a constatat că descompunerea ditionatului de sodiu în soluţie are loc rapid la 150—170°C, fiind aproximativ completă la temperaturi peste 200°C, timp de 30 min. Oxigenul chimic necesar a fost determinat cu ajutorul permanganatului de potasiu, la 100°C. Procentul de ditionat îndepărtat sub un exces mare de aer, rămîne neschimbat, adică este independent de concentraţia ditionatului. Descompunerea pe cale umedă a ditionatului în atmosferă de azot conduce la acid sulfuros, pe cînd în exces de aer rezultă acid sulfuric, această din urmă descompunere avînd loc la o temperatură mai mică decît prima. Descompunerea ditionatului în soluţie apoasă are loc la temperaturi mai scăzute atunci cînd se foloseşte reactivul Fenton, cu un raport molar optim între sulfat de fier (II) şi peroxid de hidrogen de 1,0. Prin neutralizarea acidului sulfuric, subprodus, cu o bază solidă se realizează o micşorare a procentului de descompunere. La oxidarea pe cale umedă a unor ape reziduale, la 180°C, s-a atins un procent de descompunere în jur de 97%.

YOSHIDA, T., OHTA, H., SUGIMOTO, K., BANNO, J. şi HASEGAWA K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 4, par. 1986, p. 1037—1042.

E.B.

DIVERSE

Tehnica senzorilor în chimie — stadiul actual şi tendinţe. Tehnologia de fabricaţie se ocupă cu fluxurile de materiale şi de energie ale producţiei. Acestor fluxuri este alăturat fluxul de informaţii a producţiei, care cuprinde o largă cunoştinţă a proceselor de producţie cu proprietăţile referitoare la produse şi la proces, precum şi cu privire la modelele proceselor. Sarcina tehnicii conducerii proceselor este asigurarea fluxului de informaţii. În cadrul tehnicii conducerii proceselor, tehnica senzorilor şi cea a actorilor formează legătura dintre fluxul de materiale şi cel al informaţiilor. Tehnica senzorilor se ocupă cu obţinerea informaţiilor necesare conducerii procesului, iar sarcina actorilor este transformarea informaţiilor din fluxul de informaţii în intervenţii în proces. Însă, în timp ce prelucrarea informaţiilor a ajuns astăzi la un nivel ridicat, în procesele de producţie din chimie, dezvoltarea tehnicii senzorilor nu a ţinut pas cu dezvoltarea prelucrării informaţiilor. În articol sînt discutate structura şi definiţia senzorilor sau sistemelor de senzori în producţia industrială şi cerinţele adresate tehnicii senzorilor, ţinînd seamă că prelucrarea pe cale de maşini a informaţiilor provenite din sisteme de senzori modifică mult profilul cerinţelor. Sînt arătate pe scurt direcţiile de dezvoltare în tehnica senzorilor. Această dezvoltare are loc pe un front larg şi cu paşi mici, cu valorificarea posibilităţilor microelectronicii. Procedee de măsurare bazate pe modele, folosind cunoştinţe prealabile cu privire la proces, pot mări în mod considerabil cîştigul de informaţii. Ca exemplu de aplicaţie a procedeelor de măsurare bazate pe modele se discută profilul de temperatură şi de concentraţie într-un reactor cu pat fix, folosit pentru oxidarea metanolului la formaldehidă şi oxid de carbon.

GILLES, E.-D., NICKLAUS, E. şi POLKE, M., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 7, iul. 1986, p. 557—564.

E.B

Tehnologie chimică în industria electronică. Articolul se ocupă de posibilităţile de realizare şi limitele tehnologiei chimice în industria electronică, precum şi de direcţiile de dezvoltare previzibile, fără a avea pretenţii de exhaustivitate. Sînt abordate următoarele subiecte: operaţii topochimice (fotolitografia, decaparea cu ioni, respectiv electroni, şi implantaţia, prima dintre acestea prezentînd importanţa cea mai mare, este tratată mai pe larg), problemele tehnologiei chimice a fabricării circuitelor imprimate, a circuitelor de curent cu straturi groase, a dispozitivelor semiconductoare (acest din urmă capitol include o trecere în revistă a meterialelor şi dispozitivelor semiconductoare, utilizarea fotolitografiei în cazul dispozitivelor semiconductoare, difuziunea şi implantaţia de ioni, obţinerea straturilor pe suprafaţa plăcii de bază monocristaline, montarea şi capsularea), a circuitelor electronice pasive şi utilizarea tehnologiei de ceramică metalică în industria electronică.

HANGOS, I., Magy. Kém. Lapja., 41, nr. 5, mai 1986, p. 182—189.

A.W.

Curăţirea aparatelor şi conductelor. Curăţirea aparatelor, conductelor şi a altor părţi din instalaţii este un proces important în industria chimică. O curăţire eficientă şi economică necesită stabilirea unui număr mare de parametri, ca de exemplu: durata tratamentului, consumul de energie (temperatură, presiune), consumul de chimicale, necesarul de personal, cheltuielile de investiţie pentru instalaţiile de curăţire, îndepărtarea corespunzătoare a soluţiilor care rezultă la curăţire. Cauzele murdării sînt diferite (sedimentarea, cristalizarea, reacţii chimice, coroziunea, formarea de pelicule de către microorganisme), ele acţionînd de obicei în mod combinat. Parametrii care intervin la procesele de murdărire sînt mai ales viteze de curgere a lichidului, diferenţa de temperatură între temperatura peretelui şi temperatura din interiorul lichidului, concentraţia substanţelor dizolvate în fluid, grosimea depunerii şi rezistenţa la forfecare a stratului de impurităţi, tensiunea superficială şi unghiul marginal ale unui germene format, natura materialului şi suprafaţa hidrogenului, construcţia aparatelor. Trebuie luate măsuri de prevenire pentru a reduce la minimum murdăririle şi de îndepărtare a celor inevitabile. Ce metode de curăţire eficientă şi economică se menţionează metodele chimice, mecanico-hidrodinamice şi mecanice. Prin prevenirea murdăririi şi automatizarea curăţirii se realizează o economie de muncă pentru curăţire şi o mărire a capacităţii instalaţiei.

SANGEN, M. şi WIESMANN, U., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 6, iun. 1986, p. 457—464.

E.B.

Măsurători comparative de lipide pe pielea umană. Două emulsii de spălare cu aceeaşi reţetă de bază, dar cu fracţiuni diferite de grăsimi reziduale, au fost testate pe zece persoane, cu cîte două probe martor, în privinţa influenţei lor asupra secreţiei sebacee a pielei, după spălare cu soluţie apoasă de 2%. Pentru determinarea lipidelor s-au folosit două metode diferite: (cu sebumetru şi cu bentonită). Ambele metode de investigare sînt explicate detaliat, arătîndu-se corelaţia lor raportată la testul respectiv. Prin ambele metode s-a tras concluzia că un adaos chiar de numai 1% etoxilat de ulei de măsline, ca agent de reungere, măreşte considerabil secreţia sebacee şi îmbunătăţeşte cinetica de reungere.

MOLLS, W. şi SCHRADER, K., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 5, mai 1986, p. 194—196.

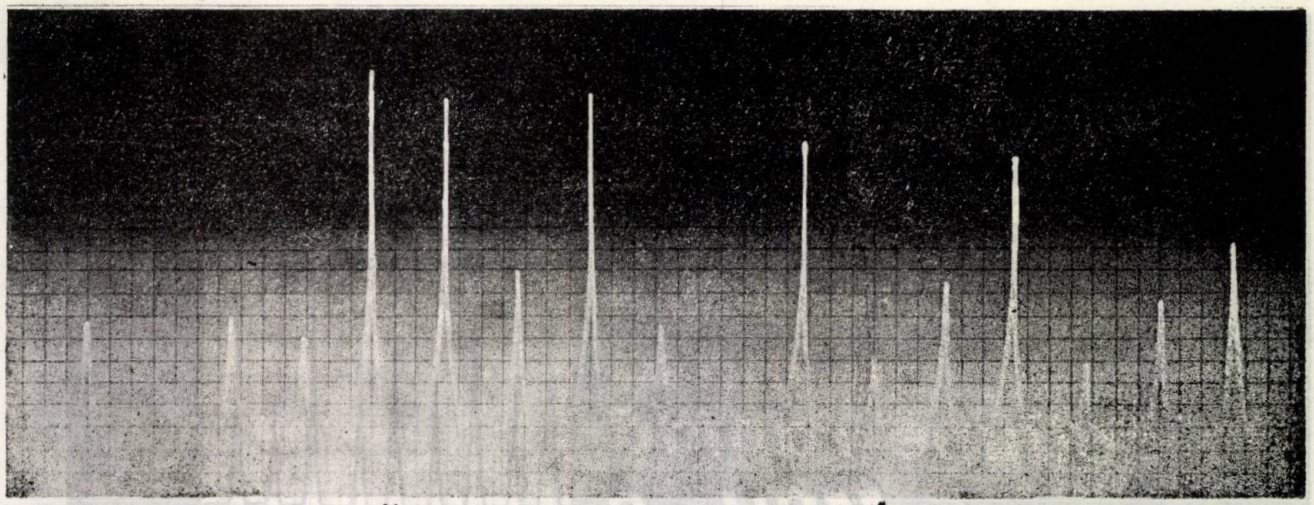
A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 495354 sau 496580, int. 148 cont viramant 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.

Index 44304.



ANALIZA CALITATIVĂ A GAZELOR REZIDUALE ÎN SISTEMELE VACUUM

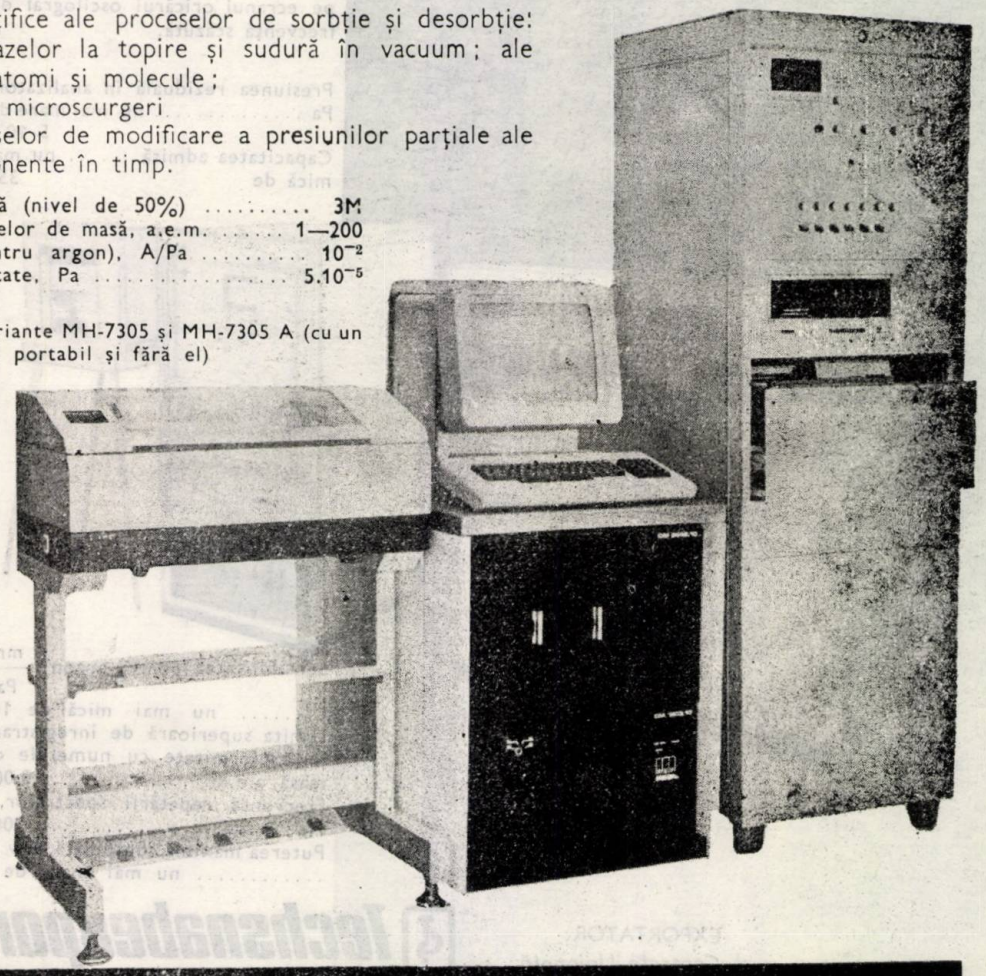
SPECTROMETRU DE MASĂ MH–7305

se folosește pentru:

— cercetările științifice ale proceselor de sorbție și desorbție: ale eliminării gazelor la topire și sudură în vacuum; ale fascicolelor de atomi și molecule;
— descoperirea de microscurgeri
— studierea proceselor de modificare a presiunilor parțiale ale anumitor componente în timp.

Capacitatea admisă (nivel de 50%)	3M
Diapazonul numerelor de masă, a.e.m.	1—200
Sensibilitatea (pentru argon), A/Pa	10^{-2}
Prag de sensibilitate, Pa	5.10^{-5}

Se livrează în 2 variante MH-7305 și MH-7305 A (cu un complex de calcul portabil și fără el)



EXPORTATOR:
Centrala Unională

Techsnabexport

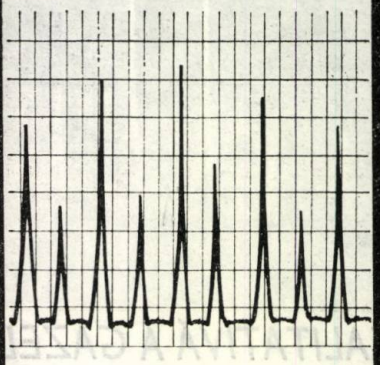
URSS 121200 Moscova
Piața Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon: 244-32-85
Telex: 411328 TSE SU

ANALIZA PROCESELOR GAZODINAMICE

Spectrometru de masă de acțiune rapidă MSH—6

Se folosește pentru:

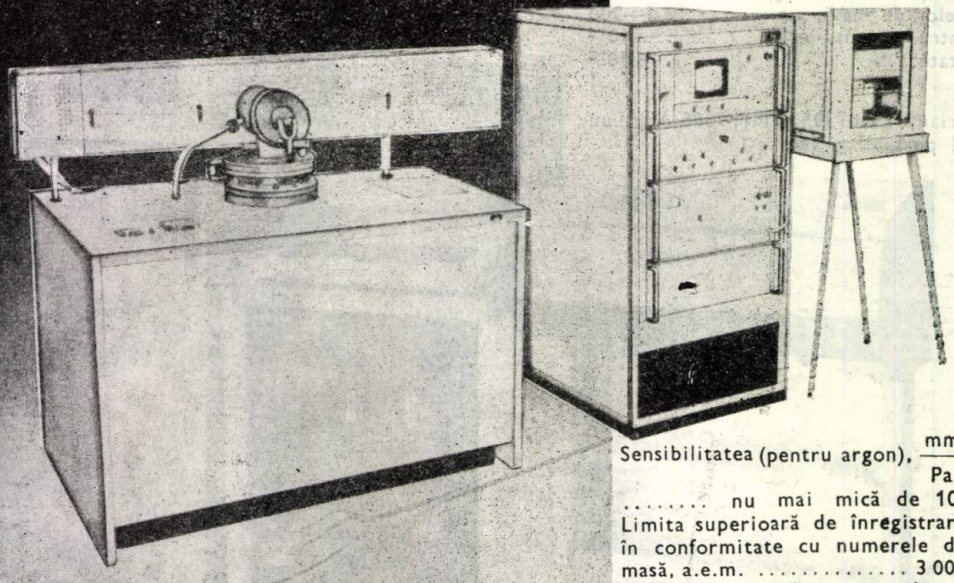
cercetarea fenomenelor de sorbție și catalitice în sistemele dinamice vacuum



Înregistrarea spectrelor maselor se realizează cu ajutorul unui transformator stroboscopic pe banda unui potențiometru automat sau pe ecranul oricărui oscilograf de frecvență scăzută.

Presiunea reziduală în analizator, Pa ..... nu mai mare de $5 \cdot 10^{-5}$

Capacitatea admisă ..... nu mai mică de 350



Sensibilitatea (pentru argon), $\frac{mm}{Pa}$ ..... nu mai mică de 10^7

Limita superioară de înregistrare în conformitate cu numerele de masă, a.e.m. 3 000

Frecvența repetării spectrelor, Hz 3000

Puterea maximă consumată, Kw .. .. nu mai mare de 4

EXPORTATOR:
Centrala Unională

Techsnabexport

URSS 121200 Moscova
Piața Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon: 244-32-85
Telex: 411328 TSE SU

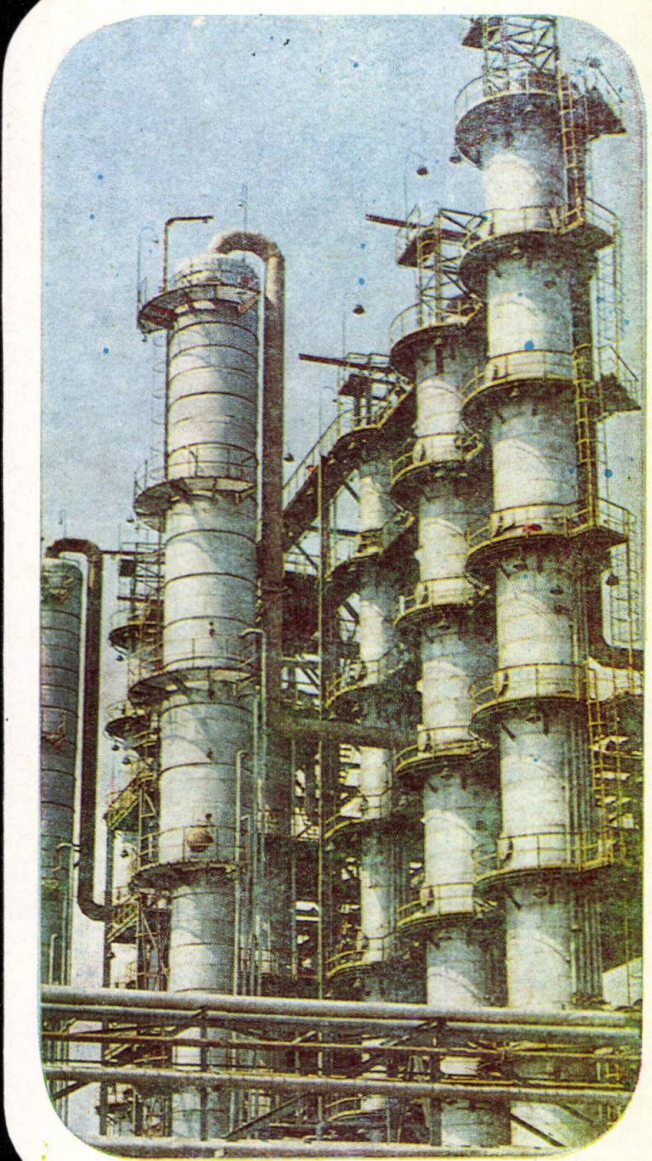
THE PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI

is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry. Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with which we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign companies.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade marks B and CAROM

elivers for export:

Synthetic rubber of the type — CAROM®
60, 1500, 1502, 1507, 1508, 1712
Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
Phenol
Bisphenol
Acetone
Polyvinyl chloride —
suspension ROSEVIL® Kw 67 D—Kw 70 D
Kw 67 SD—Kw 70 SD
Polyvinyl chloride — emulsion — for general purpose
Kw 67 — Kw 70
Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
General purpose poiystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
Perchlorvinyl
Sodium hydroxyde-liquid of D and E type
Sodium hydroxyde-solid
Liquid chlorine
Aluminium chloride
Calcium hypochloride
Calcium chloride
Trichloroethylene
Monochloroacetic acid
Phytopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Thiuram, Dimethylamine salt of the 2—4 D acid
Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having various concentrations: Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine
Other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St.
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

DANUBIANA
Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15.60.51, 15.60.52
Telex: 11184, 11697 Danex
P.O. Box: 1—74
BUCHAREST—ROMANIA

Industrial central for pulp, artificial fibres and yarns-Brăila

Km 10, Viziru St. Brăila

produces:

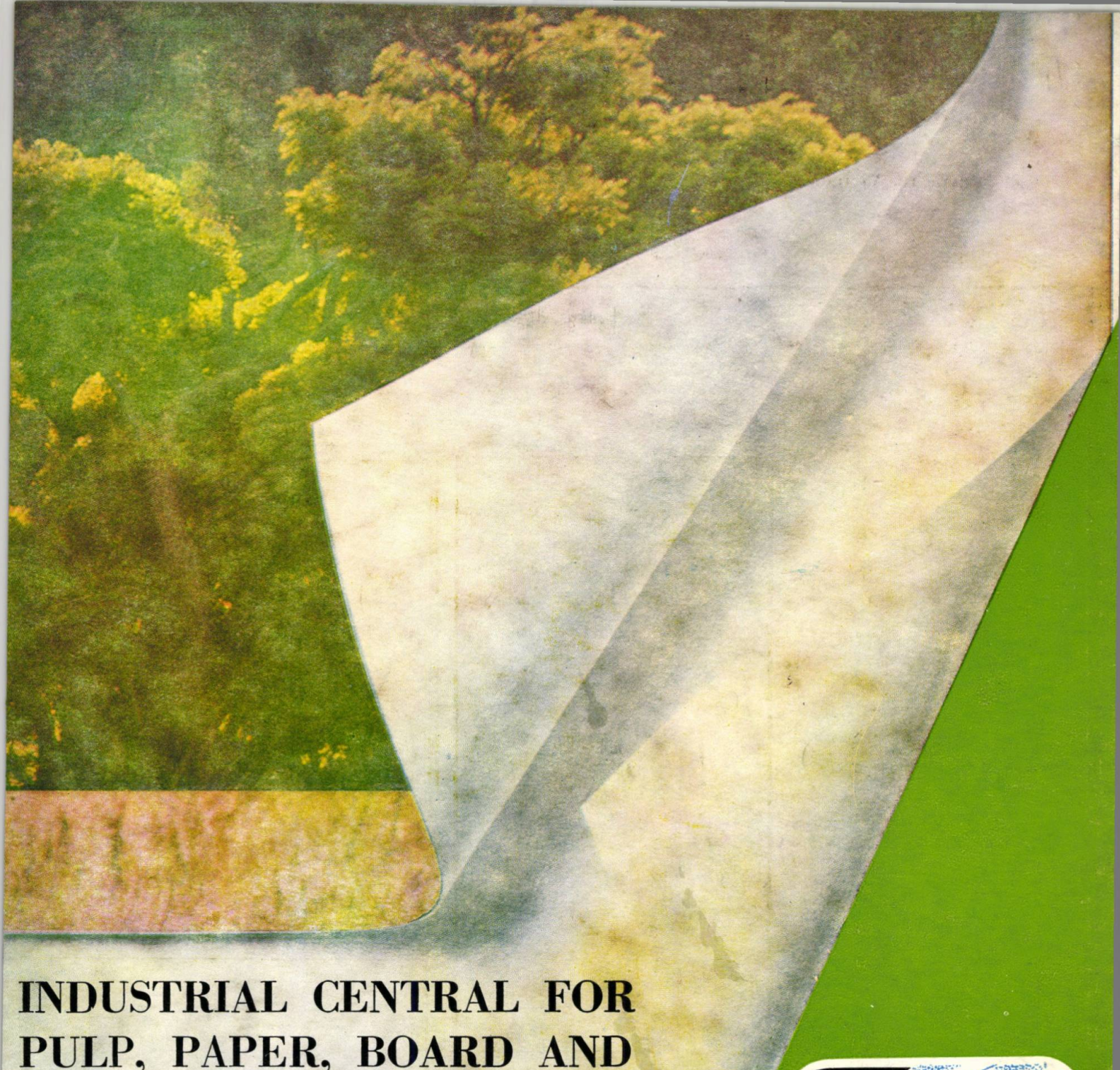
- *viscose staple fibre standard, cotton type*
- *HWM viscose staple fibre, cotton type*
- *viscose staple fibre, white wool type*
- *viscose staple fibre, coloured wool type*
- *white and coloured silk viscose yarns*
- *viscose tyre cord fabric*
- *technical cord yarns*
- *technical and purified CMC*
- *varnished and unvarnished cellophane*
- *cellophane garments*
- *technical sulphuric acid*
- *carbon sulphide*
- *HEC*
- *sodium sulphate*
- *hardwood chemical cellulose for the manufacturing of viscose staple fibre*
- *resinous chemical cellulose for the manufacturing of viscose rayon yarns*
- *paper cellulose-hardwood and resinous*
- *different assortments of writing-printing paper*
- *sacks and bags paper*
- *packing paper*
- *paper and carboard garments*
- *duplex-triplex boards*
- *corrugated boards and corrugated board garments*
- *coated paper*
- *xerox paper*
- *filter paper*
- *lignosulphonic products*
- *furfurol*
- *fodder yeast*

Chimica

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY

Bucharest-Romania
202 A, Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10;
Telex: 10073; 11489 chico-r



INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca
BACAU

109

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

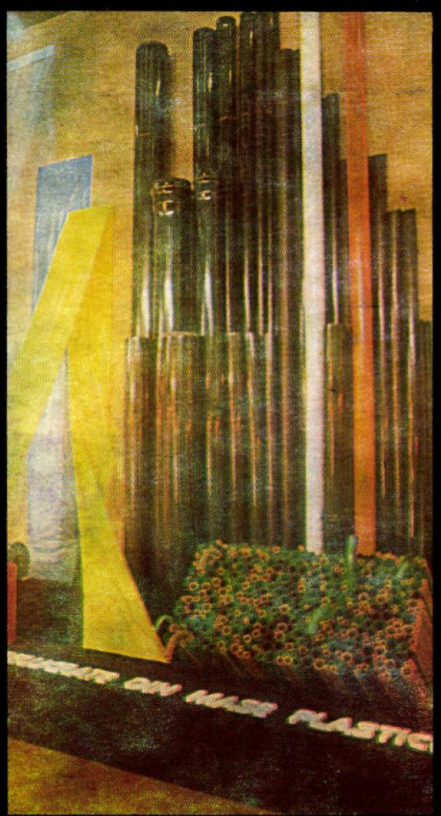
17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

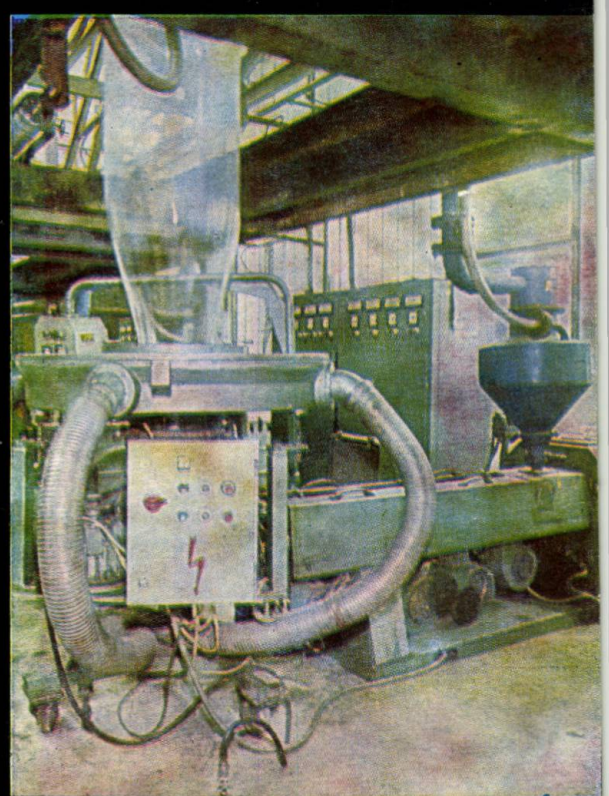
1981 MAR 0 9

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS
- POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS
- POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS
- POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS





DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

E 1446 66 04

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

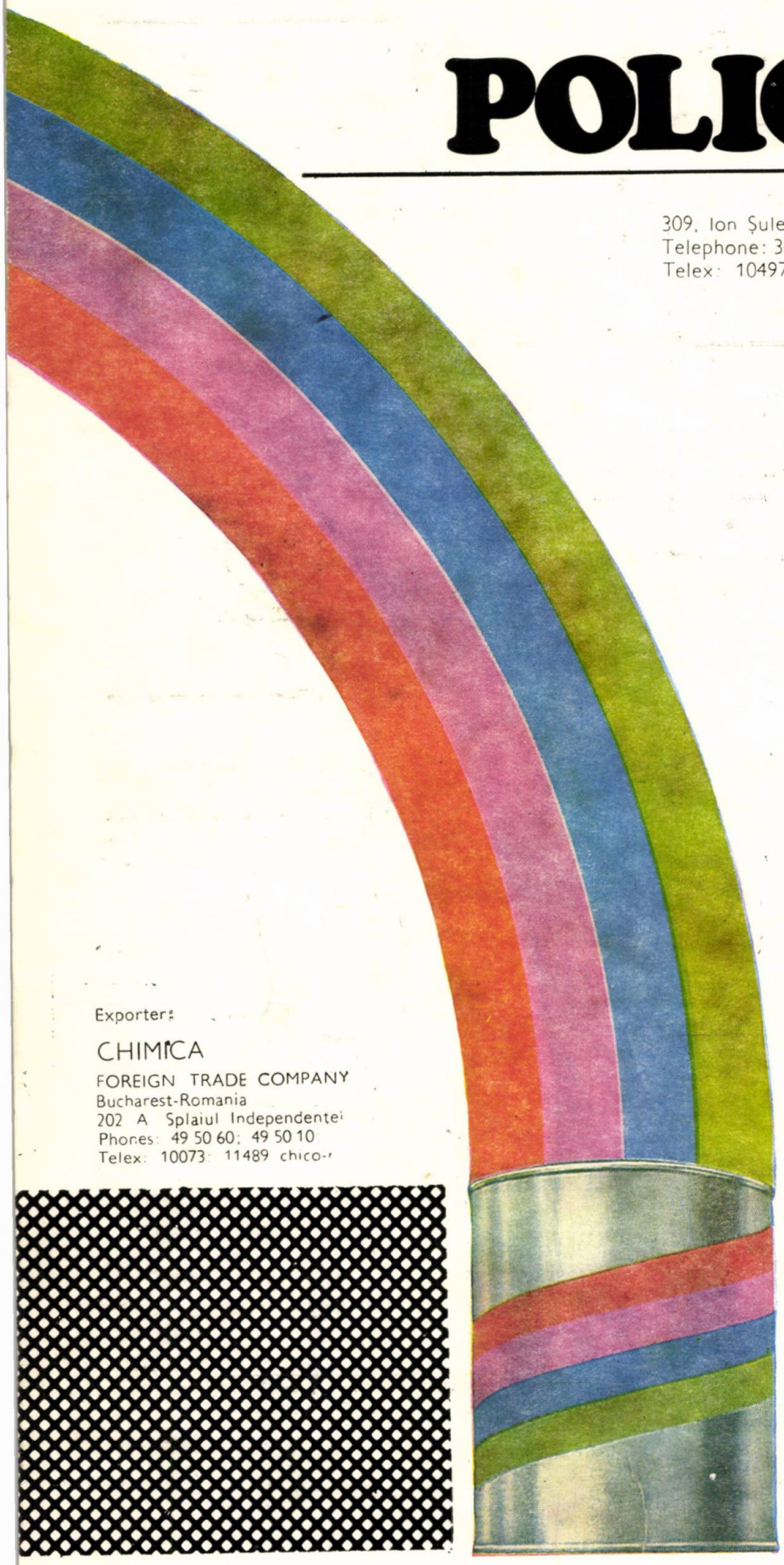
REFERATIVA
R 1987 FEB 25

decembrie 1986
vol. 37 pag. 1037—1132
Chem. Abs,:
RCBUAU 37 (12) 1037—1132 (1986)

12

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

decembrie 1986
vol. 37, pag. 1037 — 1132
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (12) 1037 — 1132 (1986)

12

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *
Omagiu tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu 1041

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, C. I. CURCĂ şi I. ANTONESCU
Adiţia metanolului la izoamilene pe cationiţi macroporoşi 1047

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE şi D. MARCHIDAN
Structura şi reactivitatea nitrililor. I. Reacţia de condensare a fenilacetonitrilului cu benzaldehida şi cu unele aldehide aromatice substituite 1055

G. IVAN, M. BIŢA şi E. DĂNILĂ
Influenţa unor impurităţi din oxidul de zinc asupra comportării la vulcanizare a cauciucului 1059

O. COSTIŞOR, V. ELIU-CEAUŞESCU şi M. BREZEANU
Combinaţii heteropolinucleare conţinînd ionii Cu(II) şi oxovanadiu(IV). I. Descompunerea apei oxigenate în prezenţa oxalato-speciilor conţinînd Cu(II) şi VO^{2+} 1064

C. CÂRLOGANU
Reducerea consumului de gaz metan la fabricarea gazului de sinteză prin reformare catalitică cu adaos de bioxid de carbon 1068

C. BECHERESCU, G. VASILESCU, I. DOCA şi L. FILIPESCU
Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate. II. Influenţa acidităţii libere asupra rezistenţei mecanice a azotatului de amoniu granulat 1071

S. DUMITRESCU, Ş. AGACHI şi F. HIDI
Interacţiunea sistemelor de reglare ale unui agregat de pile de combustie metanol/apă oxigenată 1076

C. STRĂTULĂ şi S. LATTAS
Stabilirea unor relaţii de echilibru pentru sistemul CO_2—H_2S—soluţii apoase de monoetanolamină 1080

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Model matematic al transferului de masă de la o picătură deformabilă la un lichid în curgere vîscoasă 1089

R. Z. TUDOSE şi F. VITAN
Curgerea lichidelor în filme subţiri. IV. Zona cu valuri stabilizate pentru lichide nenewtoniene 1096

R. S. SAXENA şi R. D. PARKIH
Comportarea polarografică a sistemului Cd(II) şi Pb(II)—acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic în medii apoase 1104

I. PEPENAR
Comportarea electrochimică a armăturii de oţel zincate în beton. II. Comportarea oţelului zincat în pasta de ciment şi în beton 1108

Biotehnologie 1123 • Brevete 1046, 1113 • Documentare 1125 • Noutăţi pe meridiane 1114 • Recenzii 1058, 1079, 1088, 1107

Coperta: Întreprinderea de Medicamente-Bucureşti

CONTENTS

* * *

Homage Paid to Academician Doctor Engineer Elena Ceaușescu 1041

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, C. I. CURCĂ, I. ANTONESCU
Methanol Addition to Isoanylene on Macroporous Cationites 1047

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE. D. MARCHIDAN
Structure and Reactivity of Nitriles. Condensation Reaction of Phenylacetonitrile with Benzaldehydes 1055

G. IVAN, M. BIȚA, E. DĂNILĂ
Influence of Some Zinc Oxide Impurities on the Curing Behaviour of Rubber 1059

O. COSTIȘOR, V. ELIU-CEAUȘESEU, M. BREZEANU
Heteropolynuclear Compounds Containing Cu(II) and Oxovanadium (IV) Ions. I. Hydrogen Dioxide Decomposition in the Presence of Cu(II) and VO^{2+} Oxalate Species 1064

C. CÂRLOGANU
Reduction of the Methane Consumption for Synthesis Gas Manufacturing by Catalytic Reforming with Carbon Dioxide Addition 1068

C. BECHERESCU, G. VASILESCU, I. DOCA, L. FILIPESCU
Mechanical Resistance of Granular Ammonium Nitrate 1071

S. DUMITRESCU, S. AGACHI, F. HIDI
Interaction of the Control Systems of a Methanol-Hydrogen Dioxide Combustion Cells Device 1076

C. STRĂTULĂ, S. LATTAS
Determination of Some Equilibrium Relations for the CO_2—H_2S—Aqueous Monoethanolamine Solutions System 1080

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mathematical Model of Mass Transfer from a Deformation Drop to a Viscous Flow Liquid 1089

R. Z. TUDOSE, F. VITAN
Thin Film Flow of Liquids. IV. Stabilized Waves Area for Non-Newtonian Liquids 1096

R. S. SAXENA, R. D. PARKIH
Polarographic Behaviour of the Cd(II) and Pb(II)-acid-L-2-amino-3-hydroxybutanoic System in Aqueous Media 1104

I. PEPENAR
Electrochemical Behaviour of Galvanized Steel Reinforcements in Concrete. II. Zinc Treated Steel Behaviour in Cement Paste and in Concrete 1108

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România
Cover: Drugs Plant-Bucharest.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Дань уважения академику доктору инженеру Елене Чаушеску 1041

И. МУЖА, Д. ГОЙДЯ, Н. МЭРКУЛЕСКУ, Г. АНДРЕЕСКУ, К. И. КУРКЭ, И. АНТОНЕСКУ
Присоединение метанола к изоамиленам на макропористых катионитах 1047

Д. ЗЭВОЯНУ, И. КОНТИНЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. МАРКИДАН
Структура и реакционноспособность нитрилов. I. Реакция конденсации фенилацетонитрила с бензальдегидом и некоторыми замещенными ароматическими альдегидами 1055

Г. ИВАН, М. БИЦА, Е. ДЭНИЛЭ
Влияние некоторых примесей в окиси цинка на поведение каучука при вулканизации 1059

О. КОСТИШОР, В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, М. БРЕЗЯНУ
Гетерополиядерные соединения, содержащие ионы Cu(II) и оксованадия (IV). Разложение перекиси водорода в присутствии щавелевых соединений, содержащих Cu(II) и VO^{2+} 1064

К. КЫРЛОГАНУ
Сокращение расхода метана в производстве синтез-газа каталитическим риформингом с добавкой двуокиси углерода 1068

К. БЕКЕРЕСКУ, Г. ВАСИЛЕСКУ, И. ДОКА, Л. ФИЛИПЕСКУ
Механическая прочность гранулированных удобрений. II. Влияние свободной кислотности на механическую прочность гранулированного азотнокислого аммония 1071

С. ДУМИТРЕСКУ, С. АГАКИ, Ф. ХИДИ
Взаимодействие регулировочных систем агрегата топливных элементов метанол — перекись водорода 1076

К. СТРЭТУЛЭ, С. ЛАТТАС
Установление некоторых соотношений для системы CO_2—H_2S-водные растворы моноэтаноламина при равновесии 1080

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Математическая модель массопередачи от деформирующейся капли в вязко-текущей жидкости 1089

Р. З. ТУДОСЕ, Ф. ВИТАН
Течение жидкостей в тонкой пленке. IV. Зона со стабилизованными волнами для ненютоновских жидкостей 1096

Р. С. САКСЕНА, Р. Д. ПАРКИХ
Полярографическое поведение системы Cd(II) и Pb(II)-L-2-амино-3-гидроксимасляная кислота в водной среде 1104

И. ПЕПЕНАР
Электрохимическое поведение оцинкованной стальной арматуры в бетонах. II. Поведение оцинкованной стали в цементной пасте и бетоне 1108

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România
Обложка: Завод медикаментов — Бухарест.

INHALT

* * *

Huldingung der Genossin Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceaușescu 1041

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, C. I. CURCĂ, I. ANTONESCU

Die Anlagerung des Methanols zu Isoamilenen auf makroporösen Kathioniten 1047

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE, D. MARCHIDAN

Struktur und Reaktivität der Nitrile. 1. Kondensationsreaktion des Phenylacetonitrils mit dem Benzaldehyd und mit einiger aromatischer substitutierter Aldehyden 1055

G. IVAN, M. BIȚĂ, E. DĂNILĂ

Einfluss einiger Verunreinigungen aus dem Zinkoxyd auf das Vulkanisierungsverhalten des Kautschuks 1059

O. COSTIȘOR, V. ELIU- CEAUȘESCU, M. BREZEANU

Heteropolynukleierte Verbindungen mit einem Gehalt an Cu(II)-und Oxovanadin (IV)-Ionen. Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in der Anwesenheit der Cu(II)-und VO^{2+}-haltigen Oxalato-Spezien 1064

C. CÂRLOGANU

Verminderung des Methangasverbrauchs bei der Herstellung des Synthesegases durch die katalytische Refformierung mit Zusatz an Kohlendioxyd 1068

C. BECHERESCU, G. VASILESCU, I. DOCA, L. FILIPE CU

Mechanische Festigkeit der granulierten Dungemittel. II. Einfluss der freien Azidität auf die mechanische Festigkeit des granulierten Ammoniumnitrats 1071

S. DUMITRESCU, S. AGACHI, F. HIDI

Wechselwirkung der Regelungssysteme eines Verbrennungsfeilenaggregats von Methanol-Wasserstoffperoxyd 1076

C. STRĂTULĂ, S. LATTAS

Festlegung einiger Gleichgewichtsreaktionen für das System CO_2—H_2S— wässerige Monoethanolaminlösungen 1080

O. FLOAREA, M. MIHAI

Mathematisches Modell des Massenübergangs von einem verformbaren Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung 1089

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Strömung der Flüssigkeiten in dünen Filmen. IV. Der Bereich der stabilisierten Wellen für nicht newtonische Flüssigkeiten 1096

R. S. SAXENA, R. D. PARKIH

Polarographisches Verhalten des Systems Cd(II) und Pb(II)-L-2-Amino-3-hydroxy-butansäure in wässerigen Medien 1104

I. PEPENAR

Das elektrochemische Verhalten der Zinkstahleinlage im Beton. II. Das Verhalten des Zinkstahls in der Zementpaste und im Beton 1108

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
Titelbild: Arzneimittelfabrik—Bukarest.

SOMMAIRE

* * *

Hommage à l'académicien, Docteur ès Sciences, Ingénieur Elena Ceaușescu 1041

I. MUJA, D. GOIDEA, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, C. I. CURCĂ, I. ANTONESCU

Addition du méthanol aux isoanylènes sur échangeurs de cations macroporeux 1047

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE, D. MARCHIDAN

Structure et réactivité des nitriles. I. Réaction de condensation du phénylacétonitrile à benzaldéhyde et à quelques aldéhydes aromatiques substitués 1055

G. IVAN, M. BIȚĂ, E. DĂNILĂ

Influence de quelques impuretés du dioxyde de zinc sur le comportement du caoutchouc à la vulcanisation 1059

O. COSTIȘOR, V. ELIU-CEAUȘESCU, M. BREZEANU

Combinaisons hétéropolynucléaires contenant des ions de Cu(II) et d'oxovanadium (IV), Décomposition de l'eau oxygénée en presénce des oxalato-espèces contenant Cu(II) et VO^{2+} 1064

C. CÂRLOGANU

Réduction de la consommation de gaz méthane à la fabrication du gaz de synthèse par « reforming » catalytique à addition de dioxyde de carbone 1068

C. BECHERESCU, G. VASILESCU, I. DOCA, L. FILIPESCU

Résistance mécanique des engrais granulés. II. Influence de l'acidité libre sur la résistance mécanique de l'azotate d'ammonium granulé 1071

S. DUMITRESCU, S. AGACHI, F. HIDI

Interaction des systèmes de reglage d'un agrégat de piles de combustion méthanol-eau oxygenée 1076

C. STRĂTULĂ, S. LATTAS

Etablissement de quelques relations d'équilibre pour le système CO_2—H_2S—solutions aqueuses de monoéthanolamine 1080

O. FLOAREA, M. MIHAI

Modèle mathématique du transfert de masse d'une goutte déformable à un liquide en écoulement visqueux 1089

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Ecoulement des liquides en films minces. IV. Zone à ondes stabilisées pour liquides nonnewtoniens 1096

R. S. SAXENA, R. D. PARKIH

Comportement polarographique du système Cd(II) et Pb(II) acide-L-2-amino-3-hydroxybutanoïque en milieux aqueux 1104

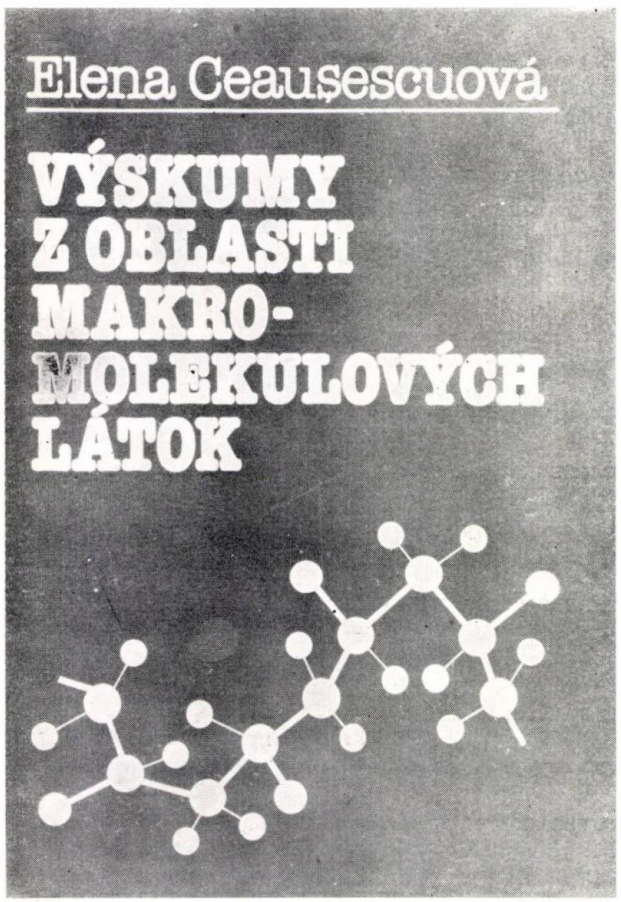
I. PEPENAR

Comportement électrochimique de l'armature d'acier zinguée dans le béton. II. Comportement de l'acier zingué dans la pâte de ciment et dans le béton 1108

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Entreprise des médicaments — București.

Remarcabile evenimente editoriale

La începutul lunii noiembrie a anului 1986, la Bratislava avea loc, sub egida Prezidiului Academiei Slovace de Ştiinţe, lansarea festivă în Cehoslovacia a volumului ,,Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari'', de academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU — o nouă expresie a marelui interes manifestat, pe toate meridianele globului, de lumea ştiinţifică faţă de opera şi personalitatea celui mai prestigios reprezentant al ştiinţei româneşti contemporane, a cărui prodigioasă şi multilaterală activitate pe tărîmul cercetării, ca şi al organizării întregului sistem al ştiinţei şi învăţămîntului din ţara noastră se bucură de o caldă şi unanimă preţuire.



În prefaţa volumului, semnată de prof. Anton Blazej, membru al Academiei Cehoslovace de Ştiinţe şi al Academiei Slovace de Ştiinţe, rectorul Institutului Politehnic din Bratislava, se relevă că prin traducerea lucrării ,,Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari'' opinia publică de specialitate din ţara prietenă are acum posibilitatea de a cunoaşte îndeaproape o operă valoroasă din sfera chimiei şi tehnologiei polimerilor. ,,Eminentul autor al acestei monografii — se arată în prefaţă — a obţinut numeroase rezultate originale, în special în domeniul elastomerilor, aspectele teoretice şi tehnologice ale acestor studii determinînd un viu interes în străinătate. În prezent, se poate vorbi cu deplină îndreptăţire despre o puternică şi productivă şcoală ştiinţifică românească în domeniul chimiei elastomerilor, care exercită o influenţă deosebită asupra cunoştinţelor referitoare la sintezele elastomerilor pe bază de olefine şi diene''.

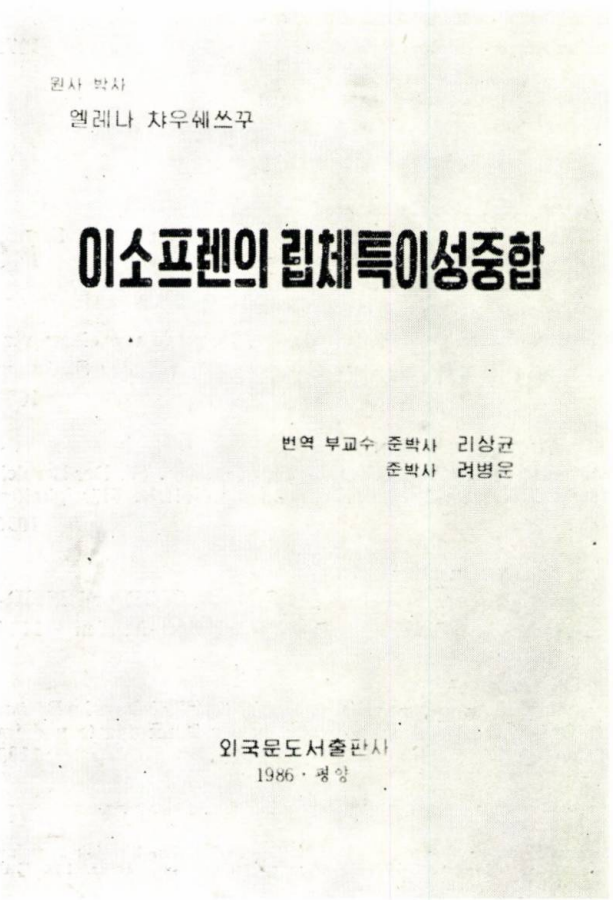
Evidenţiind însemnătatea sa teoretică şi practică deosebită, prefaţa relevă că monografia ,,va constitui o sursă preţioasă de informaţii pentru specialişti, un valoros îndreptar cu privire la utilizarea polimerilor în diferite ramuri economice. În acelaşi timp, această lucrare de înaltă specialitate va reprezenta un sprijin mult apreciat în perfecţionarea profesională a tuturor cadrelor din cercetare, din producţie şi din învăţămîntul superior, inclusiv a doctoranzilor din facultăţile de profil''.

Înalta valoare ştiinţifică a lucrării este pusă în lumină şi de introducerea la ediţia în limba slovacă, în care se arată că volumul reuneşte studii realizate în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari, care au contribuit la soluţionarea unor probleme deosebit de importante din punct de vedere ştiinţific şi economic.

Relevînd vasta activitate a tovarăşei Elena Ceauşescu, militant de frunte al partidului şi statului nostru, strălucit om de ştiinţă, prestigios îndrumător al cercetării ştiinţifice, învăţămîntului şi culturii din România, în prefaţă se subliniază: ,,academicianul doctor inginer Elena Ceauşescu este un specialist de largă recunoaştere internaţională, căruia i s-au decernat numeroase titluri de Doctor Honoris Causa, precum şi calitatea de Membru Activ şi Membru de Onoare al unor prestigioase instituţii ştiinţifice din diferite ţări''.

Valoroasa monografie, ca şi volumul ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'' au văzut lumina tiparului, cu puţin timp în urmă, şi în Republica Populară Democrată Coreeană, semn al interesului deosebit pe care îl prezintă în această ţară opera tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, larg cunoscută şi apreciată în prezent în lume ca o contribuţie de mare importanţă la progresul chimiei moderne, la mobilizarea marilor resurse ale acestei ştiinţe în folosul dezvoltării economice.

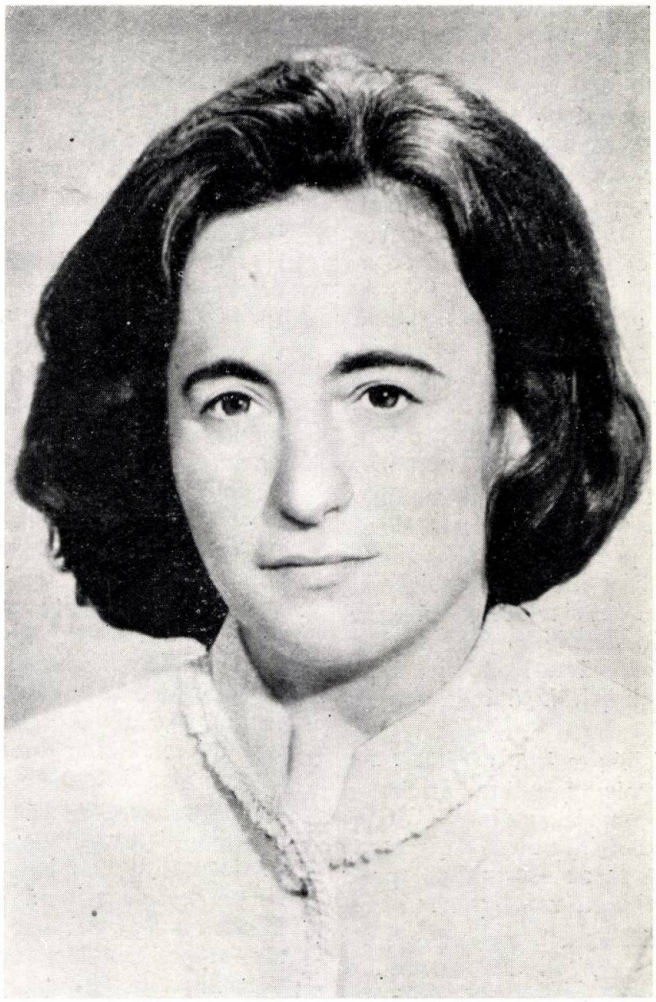
(continuare în pag. 1045)



OMAGIU

tovarășei academician doctor inginer

ELENA CEAUȘESCU



În epoca inaugurată de cel de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român, în spiritul concepției revoluționare formulate de conducătorul partidului și statului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, știința a dobîndit statutul de factor hotărîtor în ridicarea continuă a țării pe noi trepte, tot mai înalte de progres și civilizație. Perioada parcursă de la acel memorabil eveniment politic a confirmat rolul decisiv al științei, al cercetării științifice în dezvoltarea tehnologică modernă, în introducerea progresului tehnic în toate sferele activității economico-sociale. Revoluția tehnico-științifică contemporană, care are loc în condițiile transformării științei și tehnicii într-o puternică forță de producție, se desfășoară intens în toate domeniile economiei naționale, cercetarea științifică și dezvoltarea tehnologică devenind preocupări de cel mai larg interes național.

Remarcabila contribuție a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim vicepprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, la elaborarea și transpunerea în viață a politicii partidului de dezvoltare a științei și tehnologiei este larg cunoscută și unanim apreciată. Elogiul adus științei românești contemporane cuprinde în sine, din acest motiv, vibrantul elogiu adresat eminentului savant care a ridicat cercetarea științifică din țara noastră la nivel mondial, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

Aniversarea sa oferă întregului nostru popor prilejul de a-i aduce un cald omagiu pentru strălucita activitate consacrată înfăptuirii celor mai nobile idealuri de pace, libertate, progres și bunăstare ale națiunii române. Pentru că numele tovarășei

Elena Ceaușescu, prodigioasa și multilaterala activitate pe care o desfășoară cu exemplară dăruire comunistă, revoluționară au devenit un strălucit simbol al spiritualității naționale, al eroismului românesc angajat în lupta pentru făurirea celei mai bune și mai drepte societăți pe pămîntul patriei.

Drumul vieții și activității tovarășei Elena Ceaușescu, din anii adolescenței și pînă în miezul epocii de aur a României de astăzi — ce poartă numele ilustru al conducătorului iubit și stimat al partidului și al țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu — se împletește organic cu amplele transformări revoluționare care au schimbat din temelii înfățișarea patriei, deschizînd poporului nostru cele mai largi perspective de progres. Angajată cu întreaga ființă în lupta pentru libertatea și independența patriei, pentru apărarea drepturilor oamenilor muncii împotriva exploatării burghezo-moșierești, tovarășa Elena Ceaușescu a înfruntat cu neasemuită dîrzenie revoluționară teroarea și opresiunea în anii grei ai ilegalității, înscriindu-se pentru totdeauna la loc de frunte în galeria eroilor neamului nostru. După eliberarea țării, în perioada de adînci transformări revoluționare, tovarășa Elena Ceaușescu s-a aflat în primele rînduri ale luptei eroice duse de masele populare, sub conducerea partidului, pentru înfăptuirea revoluției și construcției socialiste în România.

Alături de cel mai iubit fiu al națiunii române, tovarășul Nicolae Ceaușescu, căruia la cel de-al IX-lea Congres, partidul și poporul i-au încredințat conducerea destinelor patriei noastre socialiste, tovarășa Elena Ceaușescu a adus și aduce o strălucită contribuție la elaborarea și îndeplinirea programelor de dezvoltare economico-socială a României contemporane, la înflorirea științei, învățămîntului și culturii naționale.

În istoria ultimilor ani, nu există practic idee valoroasă, obiectiv economic grandios, realizare importantă în nici un domeniu, la finalizarea căreia tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu să nu-și fi adus contribuția sa de excepție ca prestigios om de știință și militant revoluționar.

Animată de o nețărmurită dragoste pentru poporul din care s-a născut, suflet din sufletul neamului său, tovarășa Elena Ceaușescu se remarcă printr-o activitate multilaterală, densă în conținut, strălucitoare prin rezultate, consacrată înfăptuirii Programului partidului de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism, asigurării unei înalte bunăstări materiale și spirituale tuturor oamenilor muncii, care i-a adus dragostea, stima și recunoștința întregii națiuni. Alegerea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu în funcția de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului din Republica Socialistă România ilustrează o dată în plus înalta prețuire și profunda încredere pe care poporul nostru le nutrește față de ilustra sa fiică, strălucit militant al partidului, remarcabil om politic, savant de largă recunoaștere internațională, ce a acționat și acționează cu fermitate și devotament pentru binele patriei, dînd ideii politice conținutul mobilizator al faptei.

O asemenea activitate, pe cît de multiplă, pe atît de rodnică, conturează o biografie de excepție, străbătută de filonul neîntrerupt al pasiunii revoluționare investită în realizările remarcabile ce stau la baza demnității și mîndriei întregului popor. Dintre aceste succese de prestigiu, numeroase sînt cele legate de dezvoltarea chimiei, atît ca știință, cît și ca industrie. Este acesta motivul pentru care, sărbătorind-o pe tovarășa Elena Ceaușescu, împreună cu întregul nostru popor, oamenii muncii din combinatele chimice și petrochimice, din institutele de cercetare, proiectare și inginerie tehnologică aparținînd acestor ramuri, cadrele didactice, studenții și elevii din învățămîntul de specialitate aduc un profund omagiu personalității sale multilaterale, desăvîrșit model de îmbinare a atribuțiilor profesionale, exercitate la cel mai înalt nivel de competență științifică și culturală, cu activitatea politică, revoluționară.

Organizat din inițiativa și pe baza concepției originale a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, Institutul Central de Chimie și-a demonstrat din plin viabilitatea și eficiența organizatorică prin concentrarea cadrelor de cercetare și proiectare pe problemele majore ale dezvoltării industriei chimice și petrochimice. Validarea în practică, prin rezultate remarcabile, a acestei idei a determinat adoptarea măsurii de excepțională însemnătate a centralizării activității de cercetare pe domenii, bazată pe reunirea tuturor forțelor științei românești de toate specialitățile, a integrării învățămîntului superior cu cercetarea și producția, pentru valorificarea mai rapidă și la nivel tehnic ridicat a capacității creatoare a poporului, la coordonarea unitară a cercetării științifice și tehnologice din România și orientarea acesteia pe cele mai moderne direcții, în concordanță cu tendințele manifestate pe plan mondial.

Coordonarea de către tovarășa Elena Ceaușescu a activității Consiliului Național al Științei și Învățămîntului și Comitetului Național pentru Știință și Tehnologie asigură orientarea dezvoltării multilaterale a României pe cele mai importante direcții ale etapei actuale, cu concentrarea eforturilor oamenilor de știință pentru stabilirea celor mai adecvate soluții specifice țării noastre, pentru valorificarea complexă a resurselor de materii prime aflate în exploatare sau potențiale, modernizarea tehnologiilor și proceselor de producție, reducerea consumurilor energetice, de materii prime și materiale, reintroducerea în circuitul economic a produselor secundare, extinderea procedeelor moderne vizînd sporirea substanțială a productivității muncii.

Contribuția importantă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la fundamentarea, elaborarea și transpunerea în practică a programelor de dezvoltare economico-socială a țării se bucură de unanimă recunoaștere și înaltă prețuire.

Vasta și strălucita sa activitate științifică este, la rîndul ei, la fel de bine cunoscută și apreciată, fiind jalonată în timp de numeroase și remarcabile realizări. Sub conducerea de înaltă competență științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, cercetarea românească a înregistrat

succese deosebite, realizînd numeroase tehnologii originale brevetate în țară și peste hotare. Reținatenția dintre acestea procedeul de hidrotratare pentru obținerea uleiurilor de motoare cu caracteristici superioare; sinteze de monomeri, intermediari și auxiliari pentru industria materialelor plastice; tehnologii de obținere a unor polimeri cu proprietăți speciale; tehnologii proprii aplicate în sinteze de coloranți, medicamente, produse fitofarmaceutice și detergenți, catalizatori de diverse tipuri; îngrășăminte complexe; substanțe de înaltă puritate.

Orientată cu precădere spre un domeniu de mare importanță economică, și anume sinteza elastomerilor, activitatea de cercetare desfășurată de tovarășa Elena Ceaușescu a urmărit atît aspectele fundamentale, cît și cele aplicative, care să răspundă cerințelor dezvoltării industriilor chimică și petrochimică, precum și altor ramuri ale economiei naționale. Rezultatele de excepție ale acestor cercetări s-au materializat în realizarea unor mari instalații industriale, cum sînt cele de „terpolimeri — propilenă—dienă" de la Combinatul Petrochimic— Pitești, „cauciuc poliizoprenic" și „cauciuc polibutadienic" de la Combinatul Petrochimic — Brazi, „plastifianți, poliesteri și produse epoxidate" la Combinatul „Solventul" din Timișoara, „tiocoli lichizi" la C.I.P.A. Rîmnicu-Vîlcea.

Preocuparea tovarășei Elena Ceaușescu pentru aspectele de cercetare fundamentală în domeniul chimiei macromoleculare este evidențiată începînd cu teza de doctorat „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" și prin publicare a numeroase articole, studii și comunicări științifice apărute în reviste de specialitate sau prezentate la manifestări științifice din țară sau de peste hotare.

Lucrările sale cu caracter monografic — „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari", „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari" și „Cercetări în domeniul chimiei și tehnologiei polimerilor" au polarizat atenția lumii științifice internaționale, fiind traduse pînă în prezent în numeroase limbi — între care rusă, engleză, franceză, spaniolă, greacă, olandeză, italiană, germană, cehă, slovacă, chineză, japoneză, coreeană —, ceea ce i-a asigurat o largă circulație în țări de pe toate continentele.

Prestigioase personalități ale vieții științifice mondiale au exprimat aprecieri elogioase la adresa operei vaste a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a activității sale de fondator al unei adevărate și valoroase școli românești în domeniul chimiei macromoleculare. Astfel, dr. Dorothy Crowfoot Hodgkin, (Marea Britanie), laureată a Premiului Nobel pentru chimie, afirma: „Am fost impresionată de faptul că, îndeplinindu-și înaltele misiuni de stat ce i-au fost încredințate, academicianul doctor inginer Elena Ceaușescu își rezervă în continuare timpul necesar activității de cercetare în laborator. Întraga activitate a doamnei Elena Ceaușescu este în această privință pilduitoare".

La rîndul său, președintele Academiei Ateniene sublinia: „contribuția academicianului doctor inginer Elena Ceaușescu la dezvoltarea științei polimerilor în România este bine cunoscută pe plan internațional. Doamna Elena Ceaușescu a reușit, într-un interval relativ scurt de timp, să creeze o importantă școală de știință și tehnologie a polimerilor în România, în cadrul Institutului Central de Chimie, pe care l-a creat și pe care îl conduce cu remarcabile rezultate în folosul atît al științei în general, cît și al industriei țării prietene România, în special".

Prof. dr. Giorgio Cotellesa, director de departament în Institutul Superior al Sănătății (Italia), cu prilejul prezentării în țara sa a lucrării „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari" remarca „Viziunea modernă, avansată asupra chimiei, dar și a altor științe ce își aduc contribuția la soluționarea problemelor pe care și le pune chimia. Vreau să relev — a spus el — înaltul nivel științific, stilul deosebit de clar, bogăția argumentării științifice. Pentru specialiștii italieni, această lucrare reprezintă nu numai un util schimb de experiență, dar și un adevărat act de cultură".

Înălțătoare pildă de patriotism și angajare revoluționară, de neobosită activitate consacrată înfăptuirii celor mai nobile aspirații ale poporului român, ale tuturor națiunilor lumii, viața și munca tovarășei Elena Ceaușescu dobîndesc permanent o intensă rezonanță și în omagiul adus pe plan internațional contribuției sale originale și prețioase la afirmarea științei românești în ansamblul dezvoltării multilaterale a țării, la înflorirea științei universale, la deplina valorificare a virtuților și rezultatelor acesteia în promovarea idealurilor păcii, înțelegerii și colaborării internaționale.

Stau mărturie în acest sens numeroasele distincții acordate de prestigioase foruri științifice din diferite țări, ca și faptul că tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a fost aleasă profesor onorific la importante instituții de învățămînt superior din străinătate: membru de onoare al Societății Internaționale de chimie industrială din Franța, 1970; membru activ al Academiei de Științe din New York, 1973; membru de onoare al Colegiului chimiștilor și inginerilor chimiști din Costa Rica, 1973; membru de onoare al Consiliului universitar și al Consiliului de conducere al Universității Centrale din Ecuador, 1973; membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Științe Naturale, 1973; membru de onoare al Școlii de Știință a Informaticii din cadrul Universității Centrale din Ecuador, 1973; profesor onorific al Universității Naționale de Inginerie din Lima, Peru, 1973; membru de onoare al Institutului American al Chimiștilor (A.I.C.), 1973; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Buenos Aires, 1974; „Doctor Honoris Causa" al Universității de Sud — Bahia Blanca, Argentina, 1974; „Doctor Honoris Causa" al Universității Feminine din Manila, Filipine, 1975; membru de onoare al Societății de Chimie din Mexic, 1975; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Yucatatan, Mexic, 1975; profesor universitar extraordinar

al Universității Naționale Autonome din Mexic, 1975; „Doctor Honoris Causa" în Științe al Universității din Teheran, 1975; membru de onoare al Societății de Știința Polimerilor din Japonia, 1975; membru corespondent al Academiei din Atena, 1976; distinsă cu placheta de argint a Facultății de Științe din Kuweit, 1976; membru de onoare al Academiei de Arte și Științe, din Ghana, 1977; membru asociat al Institutului Egiptului, 1977; membru de onoare al Academiei de Științe din statul Illinois, S.U.A., 1978; membru (Fellow) al Institutului Regal de Chimie din Londra, 1978; Profesor „Honoris Causa" al Institutului Politehnic al Londrei Centrale, 1978; membru titular și membru al Comitetului de Onoare al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, 1981; „Doctor Honoris Causa" al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu din Ankara, 1983; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Malta, 1983; „Doctor în științe honoris causa" al Universității din Islamabad, 1984.

Titlul suprem de „Erou al Republicii Socialiste România", decernat în 1981, ca și cel de „Erou al muncii socialiste" (1971) și Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" cl. I (1971) stau mărturie înaltei aprecieri pe care partidul și statul nostru, întreaga națiune română o acordă abnegației și înaltei competențe cu care tovarășa Elena Ceaușescu își desfășoară activitatea sa vastă și multilaterală, străbătută de fierbinte dragoste de țară și de neam.

Între însemnele recunoașterii, stimei și prețuirii ce omagiază opera științifică exemplară, de mare prestigiu a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu se înscriu și zecile de distincții acordate de țări de pe cele mai diferite meridiane ale globului — între care Medalia jubiliară „25 de ani de la crearea filialei siberiene a Academiei de Științe a U.R.S.S.", Ordinul „Steaua Iugoslavă" cu eșarfă, Ordinul „Drapelul Republicii" cl. I al R.P.D. Coreene, Medalia jubiliară „Gheorghi Dimitrov", Marea Cruce a Ordinului Național al Republicii Coasta de Fildeș, Ordinul indonezian „Cea mai remarcabilă fiică a țării", cu eșarfă, „Marea Cruce a Ordinului El Libertator" al Argentinei, „Marea Cruce a Ordinului de Merit" al R.F. Germania, clasa specială, „Ordinul Meritul Civil", cu eșarfă, al Spaniei — precum și cele ale unor importante foruri științifice de peste hotare, cum sînt „Medalia de aur cu plachetă" a Institutului pentru problemele unei noi ordini economice internaționale (1980), Medalia de aur „Marie Curie", Medalia de aur jubiliară a Institutului de relații internaționale din Roma (1980), Insigna de aur a Academiei Europene (1981), Medaliile Universității din Bochum, R.F.G., (1984).

Conștientă de marile răspunderi ale omului de știință, ale savantului de înaltă recunoaștere internațională și, în aceeași măsură, de om politic ce și-a închinat viața propășirii poporului român, tovarășa Elena Ceaușescu și-a împodobit bogata și prestigioasa activitate cu o acțiune de o incontestabilă valoare națională și, deopotrivă, internațională: organizarea oamenilor de știință din România socialistă într-un for cu nobila misiune de apărare a păcii.

Comitetul național român „Oamenii de știință și pacea", a cărui președintă a fost aleasă cu entuziastă unanimitate tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, și-a propus un program pe cît de vast, pe atît de important, un program realizat zi de zi, cu roade evidente, demonstrînd o dată în plus că națiunea română reprezintă, în întregul său, un exemplu de voință și hotărîre în lupta pentru apărarea dreptului suprem al oamenilor la viață, la pace.

Pătrunși de însemnătatea edificării și consolidării păcii în întreaga lume, toți slujitorii științei din România își afirmă voința de a contribui la înfăptuirea idealurilor de pace, înțelegere și colaborare ce stau la baza politicii internaționale a României, promovată strălucit de secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu. Sînt idealuri pentru înfăptuirea cărora militează cu adînc devotament, cu neostenită energie tovarășa Elena Ceaușescu, eminent om politic, prestigios savant de largă reputație internațională, personalitate proeminentă, de amplă autoritate în lupta pentru o lume mai bună și mai dreaptă, fără arme și fără războaie, pentru pacea și progresul omenirii.

Pentru toți cei ce lucrează în domeniul chimiei și petrochimiei, aniversarea zilei de naștere a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu constituie o sărbătoare dragă, un emoționant prilej de a-i adresa, cu alese sentimente de prețuire și admirație, alături de întregul nostru popor, cele mai calde urări de sănătate, viață lungă și multă putere de muncă, de noi și tot mai mari succese în activitatea pe care o consacră alături de iubitul nostru conducător, tovarășul Nicolae Ceaușescu, înfăptuirii politicii partidului, ridicării României pe noi trepte de progres și civilizație.

Cu acest fericit prilej, toți oamenii muncii din industria chimică și petrochimică adresează tovarășei Elena Ceaușescu, din adîncul inimii, tradiționala urare „La mulți ani!".

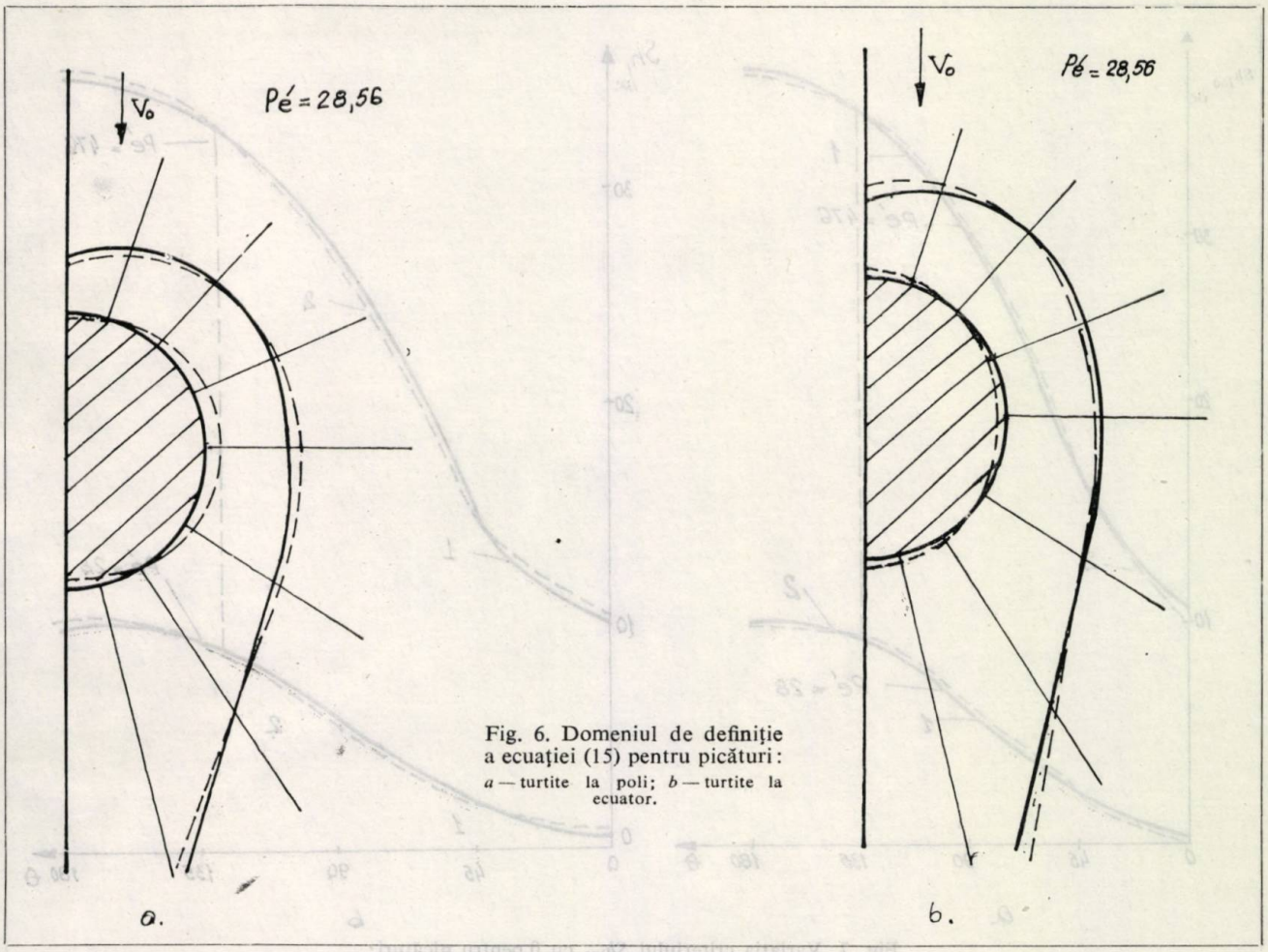


Fig. 6. Domeniul de definiţie a ecuaţiei (15) pentru picături: *a* — turtite la poli; *b* — turtite la ecuator.

caţie fizică, reprezintă suprafaţa de definiţie a ecuaţiei eliptice (15), în care există concentraţie.

Acest aspect, deşi de natură matematică, descrie procesul real în măsura în care ecuaţiile utilizate pentru transferul de masă şi pentru mişcarea fluidelor corespund realităţii. În acest sens, ipotezele acceptate pentru formularea ecuaţiilor de conservare [8, 9, 10] şi simplificările pe care acestea le suportă pentru a fi „accesibile" matematic măresc gradul de idealitate al ecuaţiilor „generale" de transfer de proprietate, dar verificările experimentale ale rezultatelor le recomandă pentru utilizare.

Instabilităţile care apar în rezolvarea ecuaţiei (15) (după conturul schiţat) sînt conţinute în însăşi natura ecuaţiei. Matricea coeficienţilor sistemului algebric de ecuaţii rezultat după discretizare este singulară şi, aşa cum se afirmă în lucrarea [11], în acest caz este vorba despre o problemă tipică pentru capitolul matematic al teoriei catastrofelor. Din acest punct de vedere, conturul figurilor 6a şi 6b reprezintă limita domeniului de aplicabilitate a metodelor numerice clasice de discretizare pe reţea.

Interesantă este variaţia criteriului Sherwood local, definit ca:

$$Sh_{loc} = \frac{\partial c}{\partial r}_{r=R(\theta)} \quad \text{la } \theta = ct \qquad (18)$$

pe direcţia azimutală pentru cele două forme analizate şi prezentate în figurile 7a şi 7b. Se observă că la valori ale criteriului Péclet mai mari (Pé = 476) se accentuează deosebirile dintre valorile pentru forma sferică şi deformată.

Dependenţa criteriilor Sherwood de Péclet prezentată în figura 8 indică practic valori identice între cele două forme pentru orice valoare a criteriului Péclet şi a criteriului Sherwood, ceea ce înseamnă că pentru cele două forme (sferică şi deformată) coeficienţii de transfer de masă sînt identici.

Rezultatele prezintă o comparaţie pentru sisteme newtoniene deformabile prin turtire la poli sau ecuator şi sferice, considerînd acelaşi coeficient de difuziune. În realitate variaţia proprietăţilor fizice, dar mai ales viscozitatea fazei continue determină legea de deformare a picăturii, dar influenţează invers proporţional coeficientul de transfer de masă prin intermediul coeficientului de difuziune. Importanţa rezultatelor constă în reliefarea deosebirilor care apar atunci cînd picătura este aproximată la forma sferică, neglijîndu-se deformarea.

Pentru sistemele nenewtoniene, dificultăţile de abordare se rezumă, în principal, la calculul coeficientului de difuziune. Informaţiile din literatură din acest domeniu sînt contradictorii [12]. Unii cercetători susţin că în sistemele lichid—lichid nenewtoniene coeficienţii de difuziune nu depind de proprietăţile reologice ale sistemelor în curgere, alţii susţin contrariul şi propun relaţii de dependenţă între coeficienţii de difuziune şi constantele modelului Ostwald de Waele. Dificultăţile experimentale în aceste sisteme constau în variaţia în timp a proprietăţilor reologice, variaţie

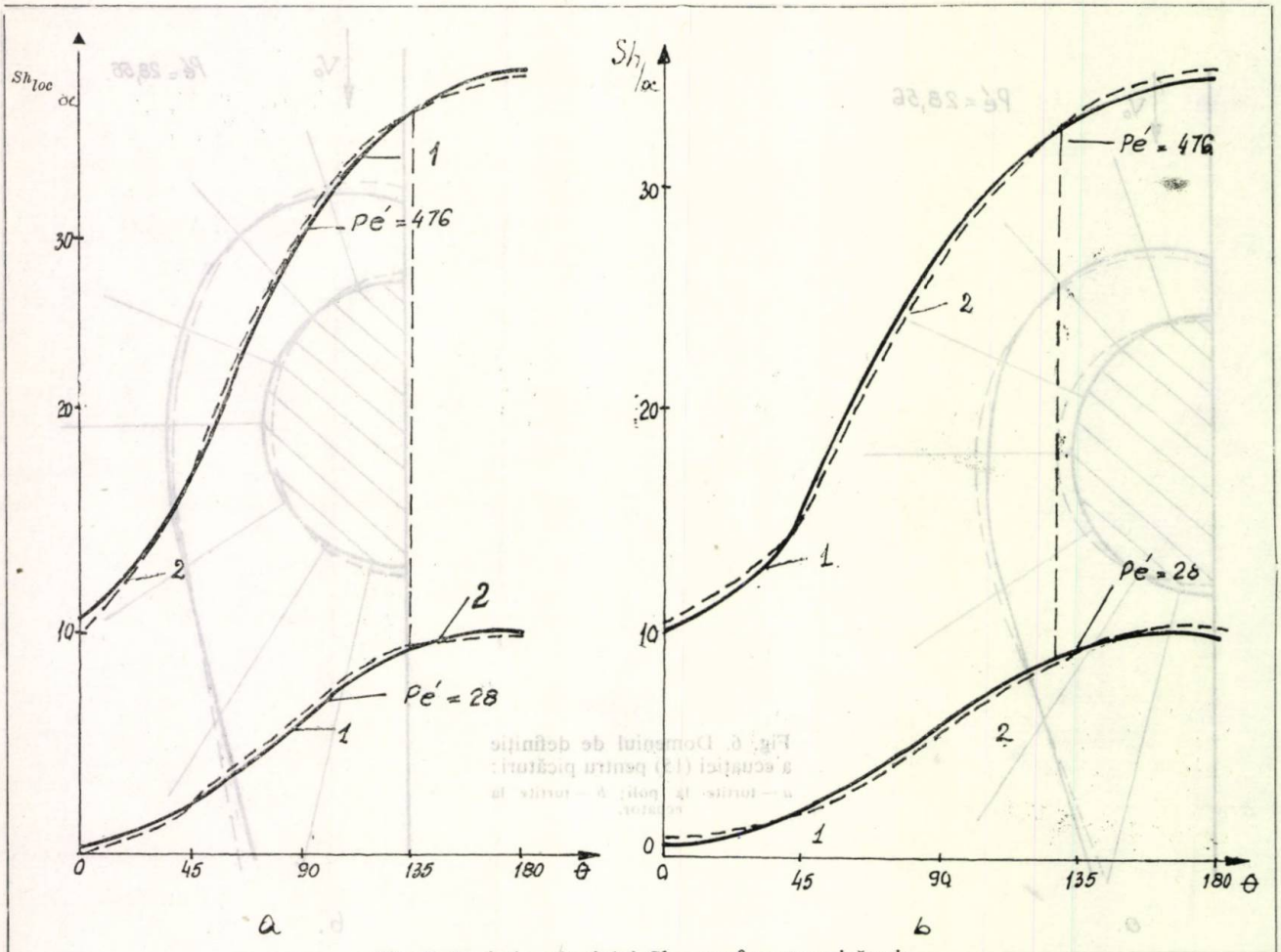


Fig. 7. Variația criteriului Sh_{loc} cu θ pentru picături:
a — turtițe la poli; *b* — turtite la ecuator; *1* — picătură sferică; *2* — picătură deformată

generată de schimbările structurale ale soluțiilor și din suprapunerea efectelor secundare de modificare a proprietăților fizice ale interfeței, în timp. Variațiile de proprietate nu sînt perceptibile în intervalul a 20—30 min., dar devin esențiale în cursul unei zile de experimentări, durată comparabilă cu aceea pentru măsurarea coeficienților de difuziune. În această lucrare se consideră coeficientul de difuziune dependent de proprietățile reologice ale soluției în care se face difuziunea, valoarea acestuia se calculează cu formulele clasice pentru sistemele ideale lichid—lichid, utilizînd pentru viscozitatea dinamică a fazei continue viscozitatea aparentă a soluției determinată din reograme experimentale [13]. Comparația între rezultatele obținute prin integrare numerică pentru forma sferică și picături deformate conduce la aceleași concluzii pentru sistemele nenewtoniene, ca și pentru sistemele newtoniene.

Integrarea numerică a ecuației de transfer de masă în regim nestaționar

Evoluția în timp a cîmpului de concentrație din jurul picăturii se obține, așa cum s-a prezentat în lucrarea [15], prin integrarea numerică a ecuației de transfer de masă scrisă sub formă integro-diferențială:

$$\int_S (cv - D\Delta c)\,\mathrm{d}S = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_V c\,\mathrm{d}V \qquad (19)$$

cu următoarele limite de integrare:

$$\text{la } \tau \geqslant 0 \quad r = R(\theta), \quad c = c_0 \qquad \text{(a)} \quad (20)$$

$$\text{și la } \tau > 0 \quad r \to \infty, \quad c \to 0 \qquad \text{(b)}$$

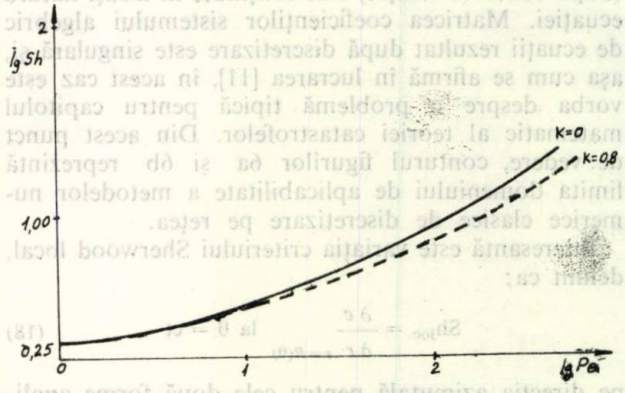


Fig. 8. Dependența Sh de Pé pentru picături:
— sferice; - - - deformate la $k = 0{,}8$.

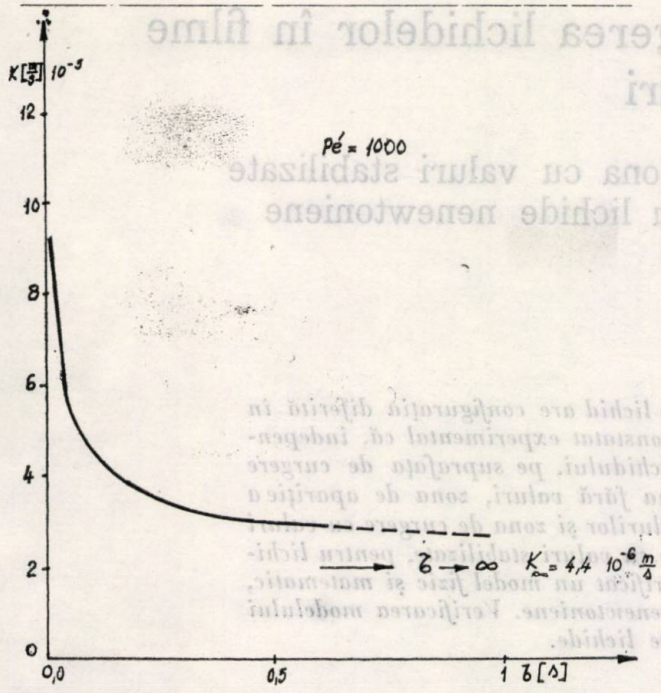


Fig. 9. Variația coeficientului momentan de transfer de masă în timp.

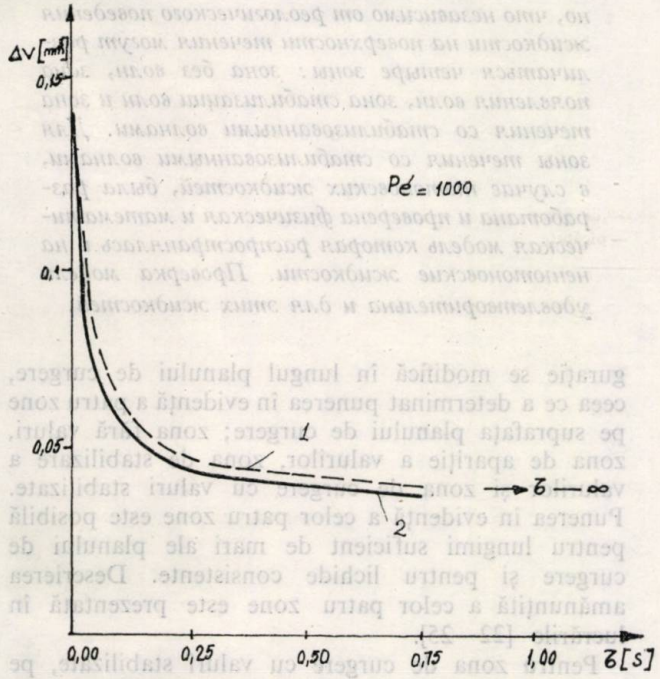


Fig. 10. Variația în timp a volumului de substanță transferat:
1 — picătură deformată; *2* — picătură sferică.

Considerațiile făcute în lucrarea [15] privind calculul cîmpului de viteze și al concentrației la interfață se extind și la rezolvarea acestei probleme. Programul de calcul utilizat în lucrarea [15] se completează cu subrutinele de calcul numeric al ariei laterale și volumului picăturii deformate.

În figurile 9 și 10 sînt prezentate variația coeficientului momentan de transfer de masă, respectiv cantitatea de substanță transferată în timp. În primele momente de desfășurare a procesului, coeficientul momentan de transfer de masă nu este influențat de deformarea picăturii. În schimb, cantitatea de substanță transferată este mai mare pentru picături deformate decît pentru cele sferice, deoarece suprafața de contact prin deformare se mărește. Ariile laterale ale picăturilor prezentate în figurile 1 și 2 obținute prin integrarea numerică a suprafeței rezultate din rotirea în jurul axei θ a semiconturului sînt cu 0,19%, respectiv 0,27% mai mari decît aria picăturii sferice.

Concluzii

Modelul matematic prezentat, cu considerațiile și ipotezele acceptate și testat pentru picături care se deformează prin turtire la poli sau ecuator, a demonstrat că:

— indiferent de forma simetrică de deformare, coeficientul de transfer de masă este o constantă pentru un sistem dat;

— aproximarea picăturilor la forma sferică micșorează aria de contact luată în calcule și conduce, implicit în activitatea experimentală, la valori mai mari ale coeficientului de transfer de masă.

Lista de notații

c — concentrație;
c_0 — concentrația la interfață;
d_e — diametrul echivalent;
D — coeficientul de difuziune;
g — accelerația gravitațională;
k — raportul între viscozitățile dinamice ale fazei disperse și continue;
K — coeficientul de transfer de masă;
P — presiunea;
Pé — criteriul Péclet $Pé = \frac{w \cdot d}{D}$;
r — coordonata radială;
R_0 — raza picăturii sferice;
S — suprafața;
v_0 — viteza fazei continue;
V — volumul;
η — viscozitatea dinamică;
ψ, Ψ — funcția de curent;
γ — tensiunea superficială;
λ — numărul lui Weisemberg;
μ — cos θ;
θ — coordonata azimutală;
τ — timpul;
τ_{rr}, $\tau_{r\mu}$ — tensorii tensiunii tangențiale.

Bibliografie

1. FLOAREA, O., FLUIERAȘU, C. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **12**, 1985, p. 1 134.
2. FLOAREA, O. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **10**, 1985, p. 930.
3. TAYLOR, T. D., și ACRIVOS, A. C.E.S., **19**, 1964, p. 466.
4. WELLEK, R. M., AGRAWAL, A. K. și SKELLAND, A. H. P. A.I.Ch. E. J., **12**, 1966, p. 854.
5. WAGNER, M. și SLATTERY, J. C. A.I.Ch.E.J., **17**, 1971, p. 1 198.
6. WASSERMAN, M. L. și SKELLAND, J. C. A.I.Ch.E.J., **17**, 1971, p. 1 310.
7. CLIFF, R., GRACE, J. R., și WEBER, M. E. ,,Bubbles, drops and particles", Academic Press, New York, 1978.
8. LAZĂR, D., ,,Principiile mecanicii mediilor continue", Ed. Tehnică, București, 1981.
9. SLATTERY, J. C. ,,Momentum, energy and mass transfer in continua", Mc. Graw Hill, New York, 1970.
10. TRUESDELL, C. și NOLL, C. ,,The non linear field theorie of mechanics", Handbuch der Physik III/3, Springer, Verlag, Berlin, 1965.
11. POSTON, T. și STEWART, I. ,,Teoria catastrofelor și aplicațiile ei", Ed. Tehnică, București, 1985.
12. MIHAI, M. Teză de doctorat, I.P.B., 1984.
13. FLOAREA, O., MIHAI, M. și JINESCU, Gh. Rev. Chim. (București), **8**, 1974, p. 124.
14. LANDAU, L., și LIFCHITZ, E., ,,Mécanique des fluides", Ed. Mir, Moscova, 1971.
15. FLOAREA, O., și MIHAI, M., Rev. Chim. (București), **1**, 1986, p. 51.
16. FLOAREA, O. și DIMA, R., ,,Transfer de masă și utilaje specifice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

RADU Z. TUDOSE
FLORIN VITAN

Curgerea lichidelor în filme subțiri

IV. Zona cu valuri stabilizate pentru lichide nenewtoniene

C.Z.: 532.13

Suprafața unui film descendent de lichid are configurația diferită în lungul planului de curgere. S-a constatat experimental că, independent de comportarea reologică a lichidului, pe suprafața de curgere pot fi evidențiate patru zone: zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona de curgere cu valuri stabilizate. Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate, pentru lichidele newtoniene, s-a elaborat și verificat un model fizic și matematic, care s-a extins și pentru lichidele nenewtoniene. Verificarea modelului este satisfăcătoare și pentru aceste lichide.

The surface of the downword liquid film has a different configuration in the length of the flowing plane. Irrespective of the rheological behaviour of the liquid, there are four areas on the flow area: the waveless area, the wave formation area, the wave stabilization area and the area of the stabilized flow of the waves. For the Newtonian liquids in the stabilized wave area a physical and mathematical model was elaborated and checked and expanded to the non-Newtonian liquids as well. The tests done on this model is satisfactory for these liquids.

Поверхность низспускающейся жидкой пленки имеет разную конфигурацию вдоль плоскости течения. Экспериментально костатировано, что независимо от реологического поведения жидкости на поверхности течения могут различаться четыре зоны: зона без волн, зона появления волн, зона стабилизации волн и зона течения со стабилизованными волнами. Для зоны течения со стабилизованными волнами, в случае нютоновских жидкостей, была разработана и проверена физическая и математическая модель которая распространялась и на ненютоновские жидкости. Проверка модели удовлетворительна и для этих жидкостей.

Curgerea lichidelor în filme subțiri este frecvent întîlnită într-o serie de echipamente industriale din chimie sau din alte domenii, datorită avantajelor pe care le prezintă ca urmare a intensificării transferului de masă și de căldură.

Primele studii referitoare la hidrodinamica filmelor subțiri au fost efectuate asupra lichidelor newtoniene. Dezvoltarea industriei de sinteză și de prelucrare a compușilor macromoleculari au impus necesitatea abordării teoretice și experimentale a transferului de impuls, masă și căldură și în filmele subțiri de lichide nenewtoniene. Studiile referitoare la hidrodinamica filmelor subțiri de lichide nenewtoniene sînt relativ recente (după anul 1960) și sînt mult mai reduse la număr decît cele referitoare la curgerea în film a lichidelor newtoniene. O parte din aceste studii sînt prezentate în lucrările [1—21].

Așa cum s-a constatat experimental, peste o anumită valoare limită a debitului, pe suprafața liberă a unui film descendent, apar valuri a căror configurație se modifică în lungul planului de curgere, ceea ce a determinat punerea în evidență a patru zone pe suprafața planului de curgere; zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona de curgere cu valuri stabilizate. Punerea în evidență a celor patru zone este posibilă pentru lungimi suficient de mari ale planului de curgere și pentru lichide consistente. Descrierea amănunțită a celor patru zone este prezentată în lucrările [22—25].

Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate, pe baza observațiilor și măsurătorilor experimentale, s-a elaborat un model fizic al curgerii [24]. Conform acestui model, în această zonă filmul este format dintr-un substrat neted, de grosime constantă, pe suprafața căruia curg „picături" individuale, a căror amplitudine și viteză de deplasare nu se mai modifică în lungul planului. Dimensiunile, frecvența și viteza picăturilor, în această zonă, variază aleator între limite care depind de fenomenele din zona anterioară, de viscozitatea lichidului și de debit. Picăturile în deplasare pe suprafața substratului induc în interiorul acestuia perturbații periodice ale vitezei de curgere. Așa cum s-a constatat experimental, acest model

Lucrarea a fost comunicată la Simpozionul tehnico-științific organizat de IITPIC — Iași, oct, 1983

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE și dr. ing. FLORIN VITAN, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

fizic este valabil, atît în cazul lichidelor newtoniene, cît şi al celor nenewtoniene.

Pe baza acestui model fizic, pentru lichidele newtoniene s-a stabilit modelul matematic al curgerii în zona cu valuri stabilizate [24], care a fost verificat experimental [25].

Deoarece pentru lichidele nenewtoniene ecuaţiile diferenţiale ale impulsului sînt mult mai complicate, nu s-a putut stabili modelul matematic al curgerii acestor lichide în zona cu valuri stabilizate prin integrarea analitică a ecuaţiilor impulsului, aşa cum s-a procedat în cazul lichidelor newtoniene. De aceea, s-au extins rezultatele obţinute pentru curgerea lichidelor newtoniene şi la curgerea lichidelor nenewtoniene, cu adaptarea corespunzătoare a unor parametri. În acest fel, pentru calculul vitezei medii în substratul neted perturbat se utilizează relaţia:

$$\bar{v} = v_0 \left[1 + A \frac{(\sin \alpha + \operatorname{sh} \alpha)\ (\operatorname{ch} \alpha - \cos \alpha)}{\pi \alpha\ (\sin^2 \alpha + \operatorname{sh}^2 \alpha)} \right] \quad (1)$$

în care, însă, viteza medie în substratul neperturbat, v_0, se calculează cu relaţia valabilă pentru lichidele care respectă legea puterii:

$$v_0 = \frac{n}{2n+1} \left(\frac{\rho g}{K} \right)^{1/n} h_0^{(n+1)/n} \quad (2)$$

iar parametrul α din ecuaţia (1) are expresia:

$$\alpha = \sqrt{\frac{Bf'\pi}{2} \left(\frac{\rho h_0^2}{K} \right)^{1/(2-n)}} \quad (3)$$

Amplitudinea adimensională A se calculează tot ca raport între viteza de deplasare a picăturilor v_p şi viteza la suprafaţa liberă a substratului neperturbat v_M:

$$A = \frac{v_p}{v_M} \quad (4)$$

în care v_M este dat de relaţia:

$$v_M = \frac{2n+1}{n+1} v_0 \quad (5)$$

Grupul adimensional din paranteza dreaptă a ecuaţiei (1) s-a notat cu F şi s-a denumit factor perturbator al curgerii în substrat:

$$F = A \frac{(\sin \alpha + \operatorname{sh} \alpha)\ (\operatorname{ch} \alpha - \cos \alpha)}{\pi \alpha\ (\sin^2 \alpha + \operatorname{sh}^2 \alpha)} \quad (6)$$

iar ecuaţia (1) se scrie în forma:

$$\bar{v} = v_0 (1 + F) \quad (7)$$

Viteza medie calculată cu relaţia (7) se utilizează pentru calculul debitului volumic în substratul perturbat, cu relaţia:

$$M_v = \bar{v} B h_0 \quad (8)$$

Grosimea substratului neted h_0 se calculează pe baza modelului propus de Chu şi Dukler [27], conform căruia substratul are grosimea egală cu cea a unui film antrenat de o suprafaţă solidă trasă continuu dintr-o baie de lichid. Deoarece formarea filmelor pe suprafeţe solide în acest mod are numeroase aplicaţii practice, literatura de specialitate prezintă o serie de lucrări în care sînt date relaţii de calcul ale grosimii filmului, atît pentru lichide newtoniene cît şi pentru cele nenewtoniene.

Deoarece viteza şi frecvenţa picăturilor variază aleator, valorile mărimilor A şi α din relaţiile (1) şi (6) se vor considera mediile statistice ale măsurătorilor experimentale.

Obiectivul acestei lucrări îl constituie verificarea experimentală a modelului fizic şi matematic al curgerii în zona cu valuri stabilizate, stabilit pentru lichide newtoniene şi care a fost extins şi adaptat şi pentru curgerea lichidelor nenewtoniene.

1. Partea experimentală

Instalaţia experimentală şi tehnica de lucru a fost prezentată detaliat în lucrarea [25]. Cercetările experimentale s-au efectuat cu soluţii apoase de carboximetilceluloză (CMC) de concentraţii cuprinse între 1,63—0,945%. Determinările s-au realizat la temperaturi cuprinse între 16—19°C şi la debite de curgere cuprinse între 0,7844—1,5080 m³/hm.

2. Prelucrarea rezultatelor experimentale

Comportarea reologică a soluţiilor de CMC a fost studiată cu ajutorul unui reoviscozimetru RHEOTEST — 2, constatîndu-se că soluţiile au comportare pseudoplastică, ce poate fi descrisă cu legea puterii a lui Ostwald — de Waele, dată de relaţia:

$$\tau_{yx} = K \dot{\gamma}_{yx}^n \quad (9)$$

în care n reprezintă indicele de curgere iar K este indicele de consistenţă. Constantele de material n şi K s-au determinat din datele care dau dependenţa efortului de forfecare τ_{yx} de viteza de deformare $\dot{\gamma}_{yx}$. Datele experimentale au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, după liniarizarea (prin logaritmare) ecuaţiei (9). Dependenţa $\tau_{yx} = f(\dot{\gamma}_{yx})$ s-a stabilit la diverse temperaturi. Valorile lui n şi K la temperaturile la care s-au efectuat determinările sînt prezentate în tabelul 1. În acelaşi tabel, sînt date şi valorile coeficienţilor de corelaţie.

Analizînd datele din tabelul 1, se constată că indicele de curgere este, practic, independent de temperatură, iar abaterea de la comportarea newtoniană se amplifică cu creşterea concentraţiei. Pentru o temperatură dată, valoarea lui n s-a luat egală cu media aritmetică a valorilor din tabelul 1. Dependenţa indicelui de consistenţă de temperatură s-a corelat cu relaţia [26]:

$$K = K_0 e^{-T_0)/T_0} \quad (10)$$

Tabelul 1

CONSTANTELE DE MATERIAL DIN MODELUL OSTWALD — DE WAELE. LA DIFERITE TEMPERATURI, PENTRU SOLUȚIILE APOASE DE CMC.

Soluția	T, °C	K, Ns^n/m^2	n,		r,
CMC-1,63%	15,5	3,1432	0,63548	0,63899	0,998
	20,3	2,7130	0,63631		0,997
	25,2	2,3609	0,64015		0,997
	30,1	2,0318	0,64403		0,999
CMC-1,24%	15,4	0,7488	0,71623	0,71615	0,999
	20,2	0,6461	0,71590		0,999
	25,1	0,5515	0,71770		0,999
	30,0	0,4874	0,71485		0,999
CMC-0,945%	15,2	0,2135	0,77571	0,77489	0,999
	20,1	0,1765	0,77653		0,999
	24,7	0,1570	0,77124		0,999
	29,6	0,1330	0,77601		0,999

în care K_0 este consistența la temperatura de referință T_0, iar A este un parametru care caracterizează influența temperaturii asupra consistenței.

Datele experimentale au fost corelate prin metoda celor mai mici pătrate, valorile mărimilor T_0, K_0 și A, precum și ale coeficienților de corelație fiind date în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII A ȘI K_0 DIN (10), PENTRU CELE TREI SOLUȚII DE CMC.

Soluția	T_0, °C	K_0, Ns^n/m^2	A	r
CMC-1,63%	15,5	3,1432	0,46084	—0,999
CMC-1,24%	15,4	0,7488	0,45719	—0,998
CMC-0,945%	15,2	0,2135	0,48861	—0,997

Tot experimental, s-au determinat și tensiunile superficiale ale soluțiilor, prin măsurarea cu un catetometru a ascensiunilor lichidului în capilare calibrate. Datele experimentale, corelate prin metoda celor mai mici pătrate, au condus la relații de forma:

$$\sigma = \sigma_0 - a\,T \tag{11}$$

Valorile lui σ_0 și a sînt prezentate în tabelul 3.

Densitatea soluțiilor la diferite temperaturi s-a determinat picnometric, utilizîndu-se pentru variația densității în funcție de temperatură relații de forma generală:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta\,(T - T_0)} \tag{12}$$

în care ρ_0 este densitatea la temperatura de referință T_0 iar β este coeficientul de dilatare volumică.

Experimentările s-au efectuat pentru fiecare soluție la trei debite de curgere pe plan, pentru care corespund valorile criteriului Reynolds date în tabelul 4. Criteriul Reynolds s-a calculat cu relația [15]:

$$Re = \frac{12\,n}{2\,n+1}\,\frac{M_{vT}}{Bh'_0\,g}\left(\frac{\rho h'_0\,g}{K}\right)^{1/n} \tag{13}$$

în care h'_0 este grosimea filmului în zona fără valuri, M_{vT} este debitul volumic total de lichid de pe plan,

Tabelul 3

PARAMETRII σ_0 ȘI a, DIN (11), PENTRU CELE TREI SOLUȚII DE CMC.

Soluția	σ_0, N/m	a, N/m °C	r
CMC—1,63%	0,05173	$6{,}7953\cdot10^{-4}$	—0,999
CMC—1,24%	0,06303	$9{,}0160\cdot10^{-4}$	—0,999
CMC—0,945%	0,07190	$1{,}0742\cdot10^{-3}$	—0,997

iar B este lățimea planului de curgere. Valorile mărimilor necesare în relația (13) și ale temperaturilor la care s-au efectuat determinările experimentale sînt prezentate în tabelul 4.

Pentru determinarea grosimilor (minimă și maximă) filmului, s-au efectuat măsurători de frecvență pe grosimea filmului în puncte situate la diferite distanțe față de capătul superior al planului. Ca și în cazul unor determinări similare, efectuate atît cu lichide newtoniene [22, 25] cît și cu lichide nenewtoniene [19], curbele de variație a frecvenței pe grosimea filmului prezintă, la o anumită distanță de la perete, un maxim. În figurile 1—3, sînt prezentate curbele care dau această variație în zona cu valuri stabilizate, pentru cele trei soluții de CMC la trei debite, iar în figurile 4—6, sînt date curbele de variație a frecvenței pe grosime la patru distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția de CMC — 0,945%. Grosimile minimă și maximă ale filmului sînt date de intersecția acestor curbe cu abscisa. Reprezentările de tipul celor din figurile 4—6 s-au utilizat pentru trasarea variației grosimilor minimă și maximă pe direcția de curgere. Astfel de reprezentări sînt date în figura 7. În figura 7 s-au reprezentat variația grosimilor minimă și maximă pentru un singur debit de curgere și pentru o singură soluție (CMC—1,63%). Din figura 7, rezultă că variația cea mai importantă a grosimilor, în special a grosimii maxime are loc în zona cu valuri periodice, iar, în zona cu valuri stabili-

Tabelul 4

VALORILE CRITERIULUI *Re* ŞI CONDIŢIILE ÎN CARE S-AU EFECTUAT EXPERIMENTĂRILE

Soluţia	M_{vT}, m³/s	T, °C	h_0', m	ρ, kg/m³	K, Ns^n/m²	n	Re
CMC 1,63%	$9{,}7885 \cdot 10^{-5}$	15,4	$4{,}37 \cdot 10^{-3}$	1 023,84	3,1525	0,63899	1,57
	$1{,}2914 \cdot 10^{-4}$	15,8	$4{,}60 \cdot 10^{-3}$	1 023,68	3,1152		2,18
	$1{,}3708 \cdot 10^{-4}$	16,0	$5{,}59 \cdot 10^{-3}$	1 023,60	3,0968		2,61
CMC 1,24%	$9{,}9615 \cdot 10^{-5}$	19,0	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	1 021,65	0,6687	0,71615	7,63
	$1{,}1459 \cdot 10^{-4}$	18,5	$2{,}80 \cdot 10^{-3}$	1 021,82	0,6785		9,43
	$1{,}5506 \cdot 10^{-4}$	20,0	$3{,}01 \cdot 10^{-3}$	1 021,32	0,6499		13,13
CMC 0,945%	$1{,}0999 \cdot 10^{-4}$	18,5	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$	1 019,37	0,1920	0,77489	26,67
	$1{,}3298 \cdot 10^{-4}$	18,5	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	1 019,37	0,1920		33,08
	$1{,}6953 \cdot 10^{-4}$	16,6	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$	1 019,77	0,2041		41,22

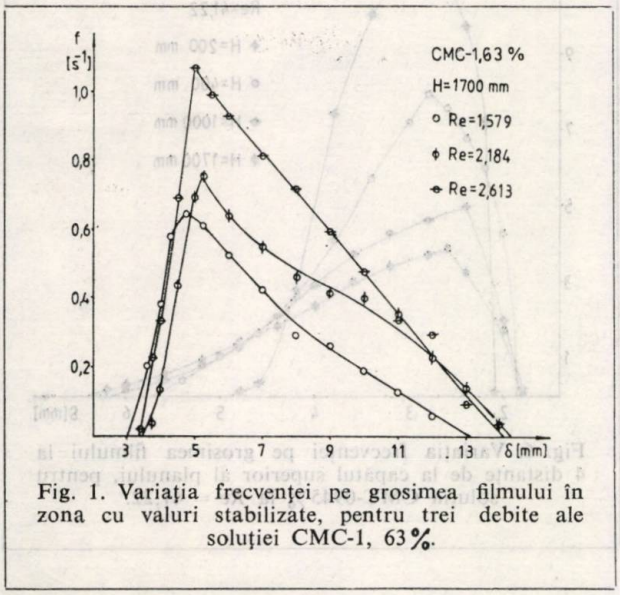


Fig. 1. Variaţia frecvenţei pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluţiei CMC-1, 63%.

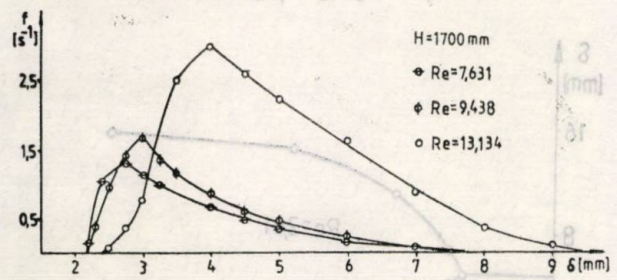


Fig. 2. Variaţia frecvenţei pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluţiei CMC-1,24%.

zate, acestea rămîn practic constante. Pentru celelalte soluţii, la toate debitele s-au obţinut curbe asemănătoare. Grosimea substratului neted, necesară pentru verificarea modelului curgerii în zona cu valuri stabilizate, este tocmai grosimea minimă a filmului în această zonă. Această grosime s-a comparat cu grosimea teoretică, calculată pe baza modelului propus de Chu şi Dukler.

Pentru soluţiile cu consistenţa mai mică (CMC—1,24% şi —0,945%), pentru care criteriul capilarităţii Ca are valoarea mai mică decît 3, grosimea substratului s-a calculat cu relaţia stabilită de Gutfinger şi Tallmadge [28]:

$$h_0 = \left[\left(\frac{2n+1}{n} \right)^{2n} \left(\frac{0{,}646 - 0{,}76 \ln n}{\sqrt{2}} \right)^3 \cdot \frac{K^2 v_p^{2n}}{\sqrt{\sigma}\,(\rho g)^{3/2}} \right]^{1/(2n+1)} \tag{14}$$

Pentru soluţia de CMC—1,63%, mult mai consistentă decît celelalte soluţii, pentru care criteriul capilarităţii este mai mare decît 3, s-a utilizat relaţia [28]:

$$Ca = \frac{8\, D^{(4-n)(n+1)/n}}{b^6 (2n+1)^4 \left(1 - D^{\frac{n+1}{n}} \right)^4} \tag{15}$$

în care Ca este criteriul capilarităţii definit prin relaţia:

$$Ca = \frac{h_o^{1-n} v_p^n K}{\sigma} \tag{16}$$

iar D este grosimea adimensională a substratului, dată de relaţia:

$$D = h_0 \left(\frac{\rho g}{K v_p^n} \right)^{1/(n+1)} \tag{17}$$

Parametrul b din ecuația (15) este tabelat în funcție de indicele de curgere [28]. Deoarece rezolvarea ecuației (15) presupune utilizarea unei metode numerice programabilă pe calculator, pentru evitarea complicării programului prin introducerea unei subrutine de iterpolare, s-au corelat datele tabelate cu ajutorul relației:

$$b = \frac{0{,}071305\, n + 0{,}80720}{1{,}6662\, n - 0{,}29983} \quad (r = -0{,}999) \qquad (18)$$

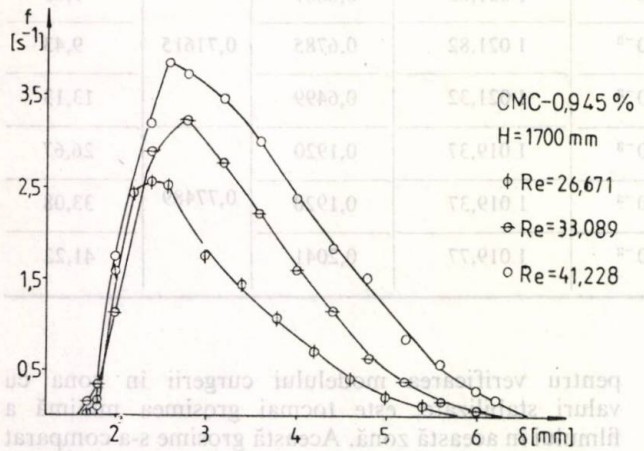


Fig. 3. Variația frecvenței pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluției CMC-0,945 %.

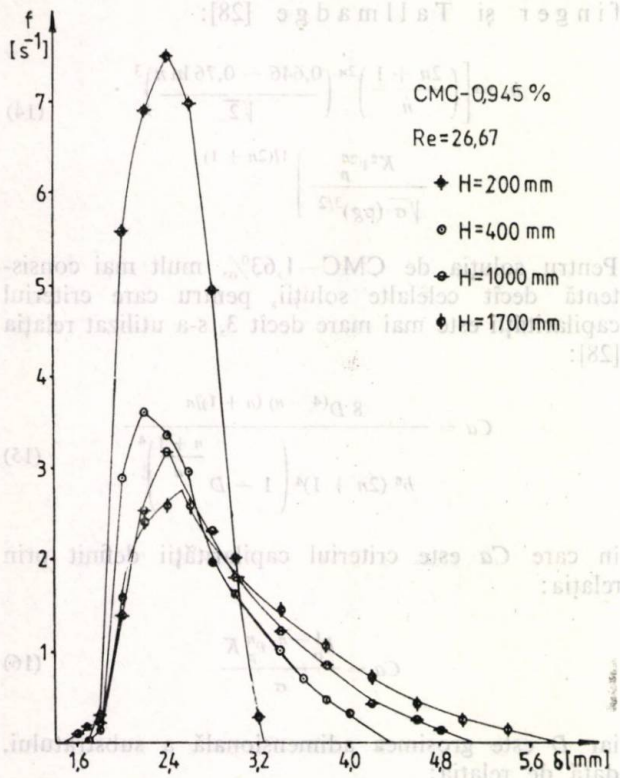


Fig. 4. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0,945 % la $Re = 26{,}67$.

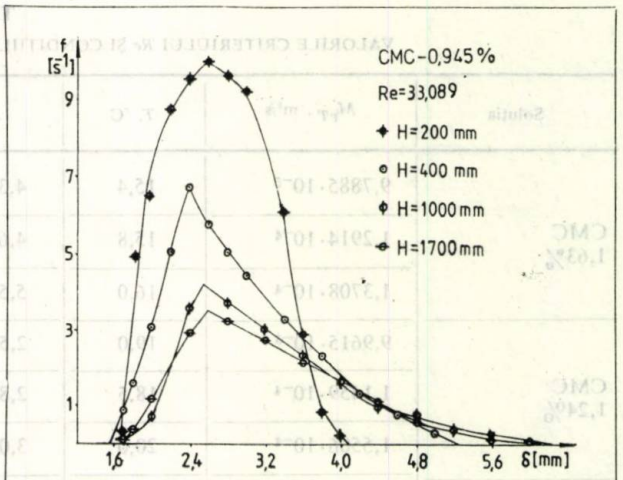


Fig. 5. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0,945 % la $Re = 33{,}08$.

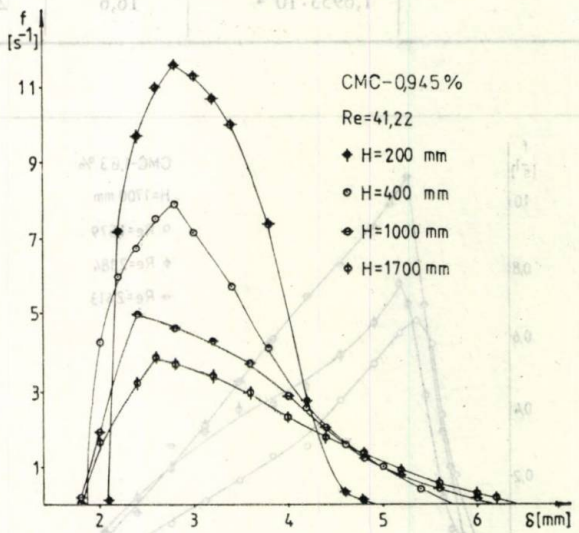


Fig. 6. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0945 % la $Re = 41{,}22$.

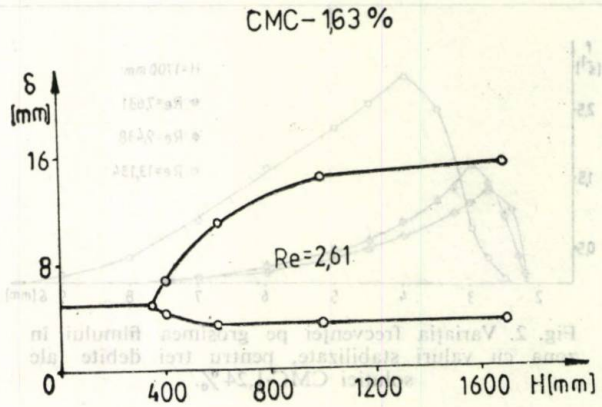


Fig. 7. Variația grosimilor minimă și maximă, în lungul planului, pentru soluția CMC-1,63 %, la $Re = 2{,}61$.

Deoarece dimensiunile, viteza şi frecvenţa picăturilor, în zona cu valuri stabilizate, au valori aleatoare, pentru mărimile A, α, şi v_p din relaţiile (1), (4), (6), (14), (16) şi (17) se vor considera valorile medii statistice.

Utilizînd tehnica cinematografică, s-au determinat experimental vitezele picăturilor, frecvenţele şi dimensiunile lor, stabilindu-se distribuţia statistică a acestor mărimi şi valorile lor medii statistice. Dimensiunea picăturilor s-a exprimat prin lăţimea lor l, uşor de măsurat de pe proiecţiile peliculei cinematografice. Din măsurătorile efectuate, s-a constatat că, pentru aceeaşi soluţie, picăturile cu aceleaşi dimensiuni şi se deplasează cu aceeaşi viteză. Din acest motiv, s-au stabilit corelaţii între viteza cu care se deplasează picăturile pe suprafaţa substratului neted şi lăţimea lor, de forma generală:

$$v_p = M\, l^q \tag{19}$$

în care v_p este exprimată în m/s, iar l în mm. Valorile constantelor M şi q, stabilite prin analiza de regresie a unui volum mare de date pentru cele trei soluţii sînt date în tabelul 5. În acelaşi tabel, sînt date şi valorile coeficienţilor de corelaţie, care atestă că relaţiile stabilite corelează foarte bine datele experimentale.

Rezultatele asupra măsurătorilor dimensiunilor, frecvenţei şi vitezelor picăturilor, efectuate pentru un singur debit cu soluţia CMC—1,63% sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTELOR M ŞI q DIN (19), PENTRU CELE TREI SOLUŢII DE CMC.

Soluţia	M	q	r
CMC—1,63%	$5{,}5449\ 10^{-5}$	2,6378	0,982
CMC—1,24%	$1{,}2854\ 10^{-4}$	2,4778	0,983
CMC—0,945%	$5{,}17182\ 10^{-4}$	2,1554	0,987

În tabelul 6, N' reprezintă numărul picăturilor de o anumită dimensiune, iar N este numărul total de picături măsurate în timpul t. Prin urmare, raportul $f_i\ (l_i) = N'/N$ reprezintă frecvenţa de apariţie a picăturilor cu lăţimea l_i (cu viteza v_{pi}). Aceasta este utilizată pentru calculul valorilor medii statistice ale amplitudinii adimensionale A, ale vitezei picăturilor v_p şi ale parametrului α, cu relaţiile:

$$A = \sum A_i f_i (l_i) \tag{20}$$

$$v_p = \sum v_{pi} f_i (l_i) \tag{21}$$

$$\alpha = \sum \alpha_i f_i (l_i) \tag{22}$$

Mediile statistice ale mărimilor A, v_p şi α, precum şi valorile factorului perturbator F, calculate cu relaţia (6), sînt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 6

DISTRIBUŢIA DIMENSIUNILOR, FRECVENŢELOR, VITEZELOR PICĂTURILOR ŞI PARAMETRILOR A ŞI α, ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE, PENTRU SOLUŢIA CMC-1,63%, LA $Re = 1{,}57$.

l_i, mm	$f_i = N'/t$, s^{-1}	$f'_i = f_i/B$, $s^{-1}m^{-1}$	v_{pi}, m/s	$A_i = \frac{v_{pi}}{v_M}$	$f_i(l_i) = N'/N$	α_i
19,17	0,410	1,368	0,134	3,080	0,0560	0,096
19,86	0,342	1,140	0,147	3,379	0,0467	0,088
20,54	0,547	1,125	0,160	3,678	0,0747	0,111
21,23	0,889	2,965	0,175	4,022	0,1214	0,141
21,91	0,342	1,140	0,190	4,381	0,0467	0,088
22,60	0,547	1,825	0,207	4,758	0,0747	0,111
23,28	0,615	2,053	0,231	5,310	0,0841	0,118
23,97	0,752	2,509	0,241	5,540	0,1028	0,130
24,65	1,026	3,422	0,260	5,977	0,1401	0,152
25,34	0,752	2,509	0,279	6,413	0,1028	0,130
26,02	0,273	0,912	0,300	6,896	0,0373	0,078
26,71	0,342	1,140	0,321	7,379	0,0467	0,088
27,39	0,479	1,596	0,343	7,885	0,0654	0,104

Tabelul 7

VALORILE MEDII STATISTICE ALE MĂRIMILOR A, α ŞI v_p

Soluţia	Re	A	v_p, m/s	α	F
CMC-1,63%	1,57	4,7690	0,2074	0,1190	1,5179
	2,18	4,9442	0,2571	0,1476	1,5732
	2,61	4,6626	0,2643	0,1594	1,4836
CMC-1,24%	7,63	2,0052	0,2291	0,1680	0,6382
	9,43	1,9355	0,2420	0,1866	0,6158
	13,13	1,8880	0,2924	0,2236	0,5986
CMC-0,945%	26,67	1,7669	0,3445	0,2598	0,5622
	33,08	1,7059	0,3838	0,2830	0,5428
	41,22	1,8394	0,4672	0,2957	0,5852

Cu valorile lui F din tabelul 7, s-au calculat vitezele medii în substratul neted perturbat, utilizînd relaţia (7). Grosimile teoretice ale substratului, necesare calculării debitului volumic teoretic din substrat, s-au determinat folosind expresiile date de relaţiile (14) şi (15). Valorile mărimilor necesare în relaţiile (14) şi (15), precum şi rezultatele calculelor sînt prezentate în tabelul 8. Pentru soluţia CMC—1,63%,

Tabelul 8

GROSIMEA MĂSURATĂ ŞI CEA CALCULATĂ A SUBSTRATULUI NETED

Soluţia	Re	Ca	h_{0e}, mm	h_0, mm	$\varepsilon = \frac{h_0 - h_{0e}}{h_{0e}} 100$, %
CMC 1,63%	1,57	2,590	3,10	3,35	8,06
	2,18	3,026	3,30	3,63	10,0
	2,61	3,107	3,40	3,66	7,64
CMC 1,24%	7,63	0,887	2,15	2,27	5,58
	9,43	0,938	2,25	2,37	5,33
	13,13	1,080	2,40	2,58	7,50
CMC 0,945%	26,67	0,500	1,55	1,34	—13,54
	33,08	0,551	1,65	1,43	—13,33
	41,22	0,674	1,80	1,68	—6,66

pentru care criteriul capilarităţii are valoarea mai mare decît 3, determinarea grosimilor substratului s-a efectuat prin rezolvarea ecuaţiei (15) cu ajutorul metodei numerice Newton — Raphson, programată pe un calculator Felix C-256. Soluţia iniţială în metoda numerică s-a considerat valoarea grosimii substratului, determinată experimental.

Grosimea teoretică a substratului şi viteza medie în substratul neted perturbat au servit la calcularea debitului teoretic în substrat M_v, care s-a comparat cu valoarea măsurată a debitului în substrat $M_{vè}$. Rezultatele asupra debitului în substrat, precum şi diferenţele relative dintre valorile calculate şi cele experimentale sînt prezentate în tabelul 9.

Analizînd rezultatele din tabelul 9, se poate considera că modelul propus pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate descrie satisfăcător curgerea în substrat. Diferenţele mai mari între valorile experimentale şi cele calculate ale debitului pentru fluide mai consistente pot fi explicate prin rezistenţa mai mare pe care o opune cuţitul care separă cele două porţiuni de fluid la curgerea în substrat. Această explicaţie este întărită de valorile pozitive ale erorii relative. De asemenea, eventualele erori experimentale, în special la măsurarea dimensiunilor picăturilor, pot constitui cauza diferenţelor constatate.

3. Concluzii

Pentru curgerea lichidelor nenewtoniene în zona cu valuri stabilizate de pe suprafaţa unui film descendent, s-a extins şi adaptat modelul propus pentru lichide newtoniene într-o lucrare anterioară [24]. Verificarea modelului s-a efectuat prin compararea valorii teoretice a debitului de lichid din substratul neted perturbat cu cea măsurată experimental, constatîndu-se o concordanţă satisfăcătoare. Determinările experimentale, efectuate cu soluţii apoase de CMC de diferite concentraţii, confirmă valorile mai mari ale debitului în substrat, în comparaţie

Tabelul 9

DEBITUL CALCULAT ŞI CEL MĂSURAT ÎN SUBSTRATUL NETED DIN ZONA CU VALURI STABILIZATE.

Soluţia	Re	$\bar{v}$, m/s	M_v, m³/s	M_v, m³/s	$\varepsilon = \frac{M_v - M_{ve}}{M_{ve}} 100$, %
CMC 1,63%	1,57	0,0788	$7{,}9194 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5369 \cdot 10^{-5}$	21,1
	2,18	0,0963	$1{,}0487 \cdot 10^{-4}$	$8{,}4345 \cdot 10^{-5}$	24,3
	2,61	0,1013	$1{,}1122 \cdot 10^{-4}$	$8{,}8480 \cdot 10^{-5}$	25,7
CMC 1,24%	7,63	0,1322	$9{,}0028 \cdot 10^{-5}$	$7{,}1018 \cdot 10^{-5}$	26,7
	9,43	0,1425	$1{,}0131 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0659 \cdot 10^{-5}$	25,6
	13,13	0,1747	$1{,}3521 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0800 \cdot 10^{-4}$	25,1
CMC 0,945%	26,67	0,212	$8{,}5224 \cdot 10^{-5}$	$8{,}3325 \cdot 10^{-5}$	2,27
	33,08	0,242	$1{,}0381 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0139 \cdot 10^{-4}$	2,38
	41,22	0,280	$1{,}4112 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2567 \cdot 10^{-4}$	12,2

cu valorile calculate pentru filme netede, situaţie explicată prin acţiunea picăturilor în deplasare pe substrat, care induc variaţii ale vitezei de curgere în interiorul acestuia.

Notaţii

A — amplitudinea adimensională a oscilaţiilor de viteză la suprafaţa liberă a substratului
B — lăţimea planului de curgere, m
Ca — criteriul capilarităţii
D — grosimea adimensională a substratului neted
f — frecvenţa picăturilor, s^{-1}
f' — f/B, $s^{-1}m^{-1}$
F — factor perturbator al curgerii în substrat
h'_0 — grosimea filmului în zona fără valuri, m
h_0 — grosimea substratului în zona cu valuri stabilizate, m
K — indice de consistenţă, Ns^n/m^2
l — lăţimea picăturilor, mm
M_v — debitul volumic teoretic în substrat, m³/s
M_{ve} — debitul volumic experimental în substrat, m³/s
M_{vT} — debitul volumic total, m³/s
n — indice de curgere
t — timpul dimensional, s
T — temperatura, °C sau K
v_0 — viteza medie în substratul neted neperturbat, m/s
$\bar{v}$ — viteza medie în substratul perturbat, m/s
v_M — viteza lichidului la suprafaţa liberă a substratului neperturbat, m/s
v_p — viteza medie statistică de deplasare a picăturilor, m/s
α — frecvenţa adimensională
β — coeficient de dilatare volumică, $grad^{-1}$
δ — coordonată dimensională perpendiculară pe direcţia de curgere, mm
ε — eroarea relativă, %
ρ — densitatea kg/m^3
σ — tensiunea superficială, N/m
τ_{yx} — efort tangenţial, N/m^2
$\dot{\gamma}_{yx}$ — viteza de forfecare, s^{-1}

Indici:

e — experimental
t — teoretic.

Bibliografie

1. HANSEN, R. S. şi MANN, J. A., J. Appl. Physics, 35, nr. 1, 1964, p. 152.
2. ASTARITA, G., MARRUCCI, G. şi PALUMBO, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, nr. 4, 1964, p. 333.
3. LIN, S. P., Phys. Fluids, 10, nr. 1, 1967, p. 69.
4. GUPTA, A. S. şi RAI, L., Proc. Camb. Phil. Soc., 63, 1967, p. 527.
5. LAI, W., Phys. Fluids, 10, nr. 4, 1967, p. 844.
6. MUKHERJEE, A., Rev. Roum. Sci. Techn.-Méc. Appl., 13, nr. 6, 1968, p. 1 097.
7. ZAHORSKI S., Archiwum Mechaniki Stosowanej (Warszawa) 19, nr. 2, 1969, p. 146.
8. ZAHORSKI, S., Bulletin de L'Academie Polonaise des Sciences, XVII, nr. 6, 1969, p. 315.
9. THERIEN, N., COUPAL, B. şi CORNEILLE, J. L., Can. J. Chem. Eng., 48, nr. 2, 1970, p. 170.
10. RAGHURAMAN, J., I.E. (India) Journal-Ch., 50, nr. 6, 1970, p. 49,
11. PEEV, G., ELENKOV, D. şi KUNEV, I., Rheol. Acta, 9, 1970, p. 506,
12. KOTAKE, S. şi WATANABE, S., Bull. J.S.M.E., 13, nr. 61, 1970, p. 943.
13. YANG, T. M. şi YARBROUGH, D. W., Transactions of the A.S.M.E., nr. 3, 1973, p. 290.
14. BOBOK, E., Periodica Polytechnica — Mechanical Engineering, 17, nr. 3, 1973.
15. SYLVESTER, N. D., TYLER, J. S. şi SKELLAND, A. P., Can. J. Chem. Eng., 51, nr. 8, 1973, p. 418.
16. CHENG, D. C. H., Ind. Eng. Chem., Fundam., 13, nr. 4, 1974.
17. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIC, V. O., The Chemical Engineering Journal, nr. 8, 1974, p. 235.
18. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIC, V. O., A.I.Ch.E.J., 21, nr. 5, 1975, p. 861.
19. IBĂNESCU, I., Teza de doctorat, Inst. Polit. Iaşi, 1976.
20. CARREAU, P. J., BUI, Q. H. şi LEROUX, P., Rheol. Acta, 18, 1979, p. 600.
21. YANG, T. M. şi YARBROUGH, D. W., Rheol. Acta, 19, 1980, p. 432.
22. TUDOSE, R. Z. şi NĂFORNIŢĂ, C., Rev. Roum. Chim., 25, 1980, p. 155.
23. VITAN, F. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Polit. Iaşi, XXVIII, nr. 1—4, 1982, p. 75.
24. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti,) 37, nr. 2, 1986, p. 132.
25. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Rev. chim. (Bucureşti), 37, nr. 7, 1986, p. 611.
26. BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C. şi HASSAGER, O., „Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1977.
27. CHU, K. J. şi DUKLER, A. E., A.I.Ch.E., J., 20, 1974, p. 695.
28. GUTFINGER, C. şi TALLMADGE, J. A., A.I.Ch.E.J., 11, 1965, p. 403.

Intrat în redacţie: 19.XII.1984

R. S. SAXENA
RESHMA D. PARKIH

Comportarea polarografică a sistemului Cd (II) și Pb (II)—acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic în medii apoase

C.Z.: 541.123.3:543.25

S-a studiat cu ajutorul metodei polarografice complexarea Cd(II) și Pb(II) cu acidul L-2-amino-3-hidroxibutanoic (treonină) în mediu apos la 30 și 40°C (± 0,1°C). S-a constatat că în domeniul de concentrații ale ligandului de 0,0—0,1 M se formează complecși cu rapoartele (ion metalic) : (ligand) de 1:1 și 1:2. S-au calculat valorile constantelor globale de stabilitate pentru reacția de complexare cu ajutorul metodei DeFord și Hume. S-au calculat, de asemenea, parametrii termodinamici.

The complexation of Cd(II) and Pb(II) with L-2-amino-3-hydroxy butanoic acid (THREONINE) was polarographically stustudied in acqueous media at 30° and 40°C (+ 0.1°C). The formation of complexes with metal: ligand ratios of 1:1 and 1:2 is studied in these cases in the concentration range of 0—0.1M. The values of overall stability constants of the complexes were calculated by the DeFord and Hume method. The thermodynamic parameters were also reported.

С помощью полярографического метода изучалось комплексование Cd(II) и Pb(II) с L-2-амино-3-гидроксимасляной кислотой (треонин) в водной среде, при 30 и 40 °C (±0,1 °C). Констатировалось, что в интервале концентраций лиганда 0,0—0,1 М образуются комплексы с соотношением (металлический ион) : (лиганд), равным 1:1 и 1:2. Были рассчитаны значения общих констант устойчивости для реакции комплексования с помощью метода Дефорд и Хюм. Рассчитывались, также, термодинамические параметры.

Aminoacizii care conțin grupe active $-NH_2$ sau $-COOH$ au mai multe aplicații în biologie, medicină și domenii înrudite și sînt binecunoscuți pentru proprietățile de complexare a ionilor metalici. Complexarea ionilor metalici cu mai mulți aminoacizi a fost studiată de S a x e n a și colaboratori [1—5], conducînd la rezultate aplicabile.

Lucrarea prezintă studiul polarografic al formării, compoziției și constantelor de stabilitate ale complecșilor de Cd^{2+} și Pb^{2+} cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic.

Partea experimentală

Acidul L-2-amino-3-hidroxibutanoic (notat aici cu inițialele AHB) a fost furnizat de firma BDH Chemicals Ltd. Poole din Anglia. Percloratul de sodiu a fost folosit ca electrolit suport pentru a menține forța ionică la valoarea 0,1 M. S-au efectuat experiențe cu soluții 1 m M de Cd (II) sau Pb (II). AHB a fost folosit ca agent complexant, concentrația lui a variat în intervalul 0,0—0,1 M. Ca supresor de maxime, s-a folosit o soluție de Triton-X-100 (0,002%).

Dr. R. S. SAXENA și RESHMA D. PARKIH, Colegiul Regional de Inginerie Malayiva Jaipur-India. Facultatea de Chimie.

Treptele polarografice au fost înregistrate cu un polarograf manual folosind un galvanometru „scolamp". Electrodul cu picătură de mercur a avut caracteristicile următoare la 0,5 V în 0,1 M $NaClO_4$: $m = 1{,}965$ mg/s^{-1}, $t_1 = 3{,}44$ s la $h_{Hg} = 60$ cm.

Rezultate și discuții

Reducerea complecșilor AHB cu Cd (II) și Pb(II) pe electrodul cu picătură de mercur (EPM) în medii apoase la 30 și 40°C conduce la formarea unei singure trepte catodice bine definite în fiecare caz și care este controlată de difuziune, după cum rezultă din valoarea constantă a raportului $i_d/\sqrt{h_{ef}}$ (i_d este curentul de difuziune iar h_{ef} este înălțimea efectivă a coloanei de mercur). Reversibilitatea este dovedită de reprezentarea analizei logaritmice a treptei. În fiecare caz, reprezentarea valorii $-E_{d.e}$ în funcție de log $i/(i_d - i)$ a fost o linie dreaptă a cărei pantă ($1{,}031 \pm 0{,}001$) corespunde consumului reversibil a doi electroni. Valoarea lui n, care reprezintă numărul electronilor implicați, a fost, de asemenea, determinată prin metoda milicoulometrică a lui D e V r i e s și K r o o n [6]. De asemenea, valorile $E_{3/4} - E_{1/4}$,

care sînt egale cu 0,0282 la diferite concentrații de AHB, arată reversibilitatea procesului de reducere.

Potențialele de semitreaptă ale reducerii complecșilor Cd(II)/Pb(II) — AHB la 30 și 40°C arată o deplasare treptată spre valori mai negative, pentru o concentrație crescătoare a AHB (0,0—0,1 M), ceea ce arată formarea de complecși (tabelele 1 și 2).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE ȘI VALORILE $Fj\,[x]$ ALE COMPLECȘILOR (Cd) (II)-ACID-L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30 ȘI 40°C

$\mu = 0{,}1$M $NaClO_4$; pH = 8,0 Cd^{+2} = 1mM

C_x, M	id, μA	$E_{1/2}$, —V vs S.C.E.	$F_0[x]$	$F_1[x]$	$F_2[x]$
			Temperatura = 30°C		
0,0	7,00	0,596	—	—	—
0,02	6,80	0,600	1,399	19,95	297
0,04	5,50	0,602	2,017	25,41	285
0,06	4,90	0,605	2,849	30,82	280
0,08	4,70	0,609	4,037	37,96	287
0,10	4,40	0,612	5,430	44,29	302
		$\beta_2 = 14{,}0$; $\beta_2 = 290$			
			Temperatura = 40°C		
0,0	7,50	0,590	—	—	—
0,02	7,00	0,593	1,348	17,40	270
0,04	5,75	0,595	1,914	22,85	271
0,06	5,43	0,599	2,70	28,33	272
0,08	5,07	0,602	3,714	33,92	274
0,10	4,78	0,605	4,96	39,60	276
		$\beta_1 = 12{,}0$; $\beta_2 = 270$			

Tabelul 2

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE ȘI VALORILE $Fj[x]$ ALE COMPLECȘILOR Pb(II)-ACID-L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30 ȘI 40° C

$\mu = 0{,}1$ M $NaClO_4$; pH = 6,5 Pb^{2+} = 1mM

C_x, M	id, A	$E_{1/2}$, —V vs S.C.E.	$F_0[x]$	$F_1[x]$	$F_2[x^1$
			Temperatura = 30°C		
0,0	5,20	0,410	—	—	—
0,02	4,80	0,416	1,710	35,50	325
0,04	3,50	0,418	2,740	43,50	360
0,06	3,15	0,421	3,830	47,10	301
0,08	2,76	0,424	5,510	56,40	342
0,10	2,43	0,426	7,240	62,40	334
		$\beta_2 = 29$; $\beta_2 = 340$			
			Temperatura = 40°C		
0,0	5,40	0,409	—	—	—
0,02	4,90	0,414	1,617	30,85	340
0,04	3,80	0,416	2,430	35,75	294
0,06	3,30	0,419	3,524	42,06	300
0,08	2,70	0,421	5,022	50,27	330
0,10	2,50	0,424	6,820	58,27	342
		$\beta_2 = 24$; $\beta_2 = 320$			

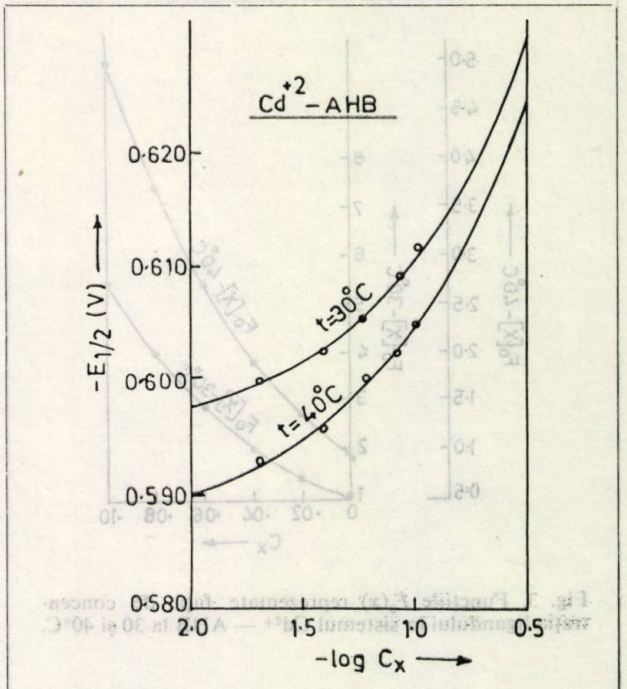


Fig. 1. Reprezentarea lui E 1/2 în funcție de log C_x la 30 și 40°C.

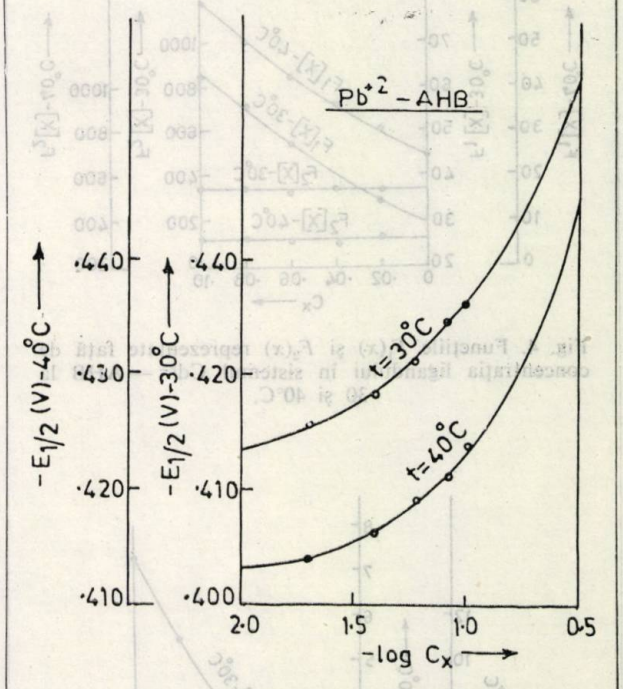


Fig. 2. Variația — E 1/2 în funcție de log C_x la 30 și 40°C.

1. Influența pH-ului. Variația potențialului de semitreaptă cu pH-ul soluțiilor (1 m M Cd^{2+}, 0,02 M AHB, 0,002% Triton — X-100 și 0,1 M $NaClO_4$) arată că $E_{1/2}$ rămîne aproape constant pînă la pH = 7 dincolo de care se observă o deplasare treptată spre potențiale mai negative. Experiențele au fost deci efectuate la pH = 8.

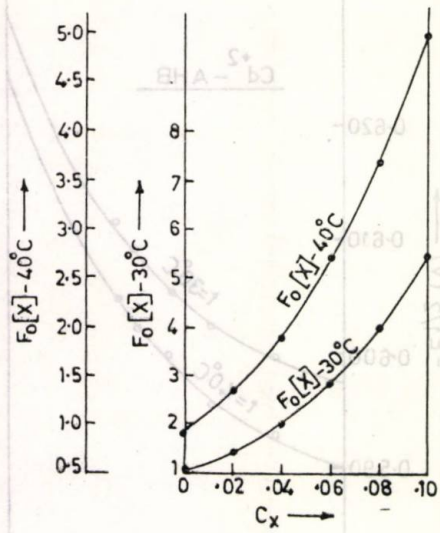


Fig. 3. Funcţiile $F_0(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului în sistemul Cd^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

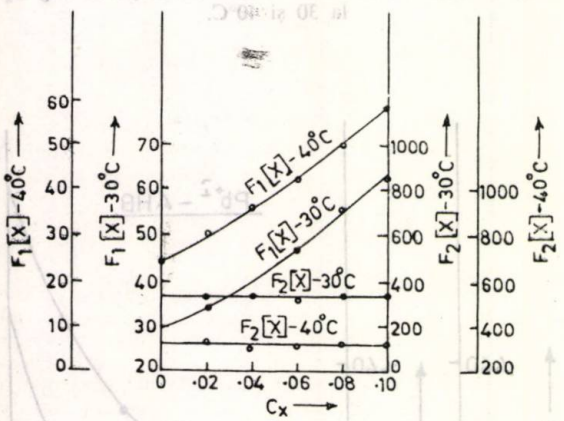


Fig. 4. Funcţiile $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului în sistemul Cd^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

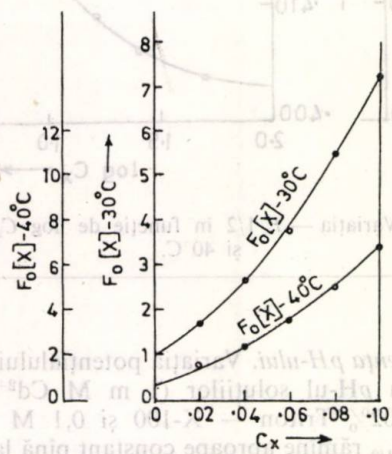


Fig. 5. Funcţia $F_0(x)$ reprezentată faţă de concentraţia ligandului pentru sistemul Pb^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

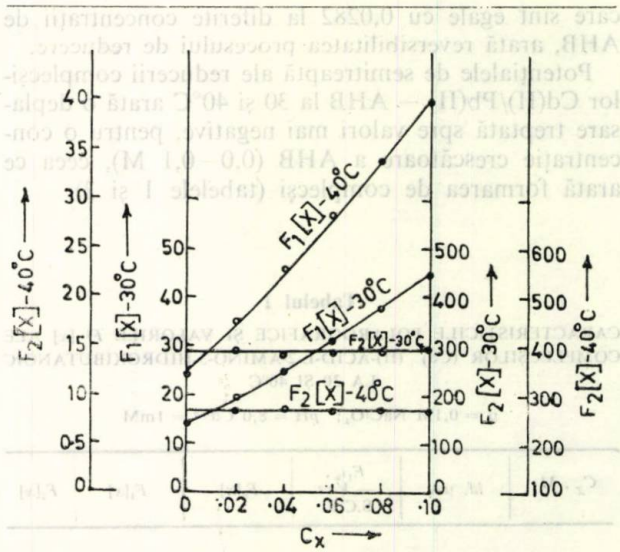


Fig. 6. Funcţiile $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului pentru sistemul Pb^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

În mod similar, dependenţa potenţialului de semitreaptă de valoarea Pb(II) în AHB 0,02 M ($\mu = 0{,}1$ M $NaClO_4$) arată o deplasare spre potenţiale negative pînă la $p\mathrm{H} = 6$, indicînd formarea de complecşi. Peste $p\mathrm{H} = 7$, sistemul nu poate fi studiat din cauza precipitării. Din acest motiv, pH-ul a fost menţinut la valoarea 6,5 în studiile efectuate asupra sistemului Pb(II)—AHB.

2. Constantele de formare ale complecşilor Cd^{2+} (Pb^{2+})—AHB

Reprezentările ce corespund variaţiei $-E_{1/2}$ în funcţie de $\log(x)$ sînt curbe extinse, arătînd complexarea succesivă în ambele sisteme conţinînd Cd^{2+} şi Pb^{2+}—AHB (fig. 1 şi 2). Datele care arată rapoartele metal-ligand şi constantele globale de stabilitate a complecşilor au fost deci analizate prin metoda DeFord şi Hume [7]. Reprezentările lui $F_0(x)$, $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ în funcţie de C_x, cînd se extrapolează la $C_x = 0$ dau valorile constantelor globale de stabilitate (fig. 3—6). Reprezentarea corespunzătoare lui $F_2(x)$ este orizontală faţă de axa (x), arătînd formarea a doi complecşi cu raporturi ale ionilor metalici la ligand de 1:1 şi 1:2, avînd deci, respectiv, formulele ML^+ şi ML_2 unde $M = \mathrm{Cd(II)/Pb(II)}$ şi $L = \mathrm{AHB}$.

Constantele de stabilitate sînt următoarele:

La 30°C $\log\beta_1 = 1{,}14$; $\log\beta_2 = 2{,}46$
La 40°C $\log\beta_1 = 1{,}08$; $\log\beta_2 = 2{,}43$
} (sistemul Cd^{2+} — — AHB)

La 30° $\log\beta_1 = 1{,}46$; $\log\beta_2 = 2{,}53$
La 40° $\log\beta_1 = 1{,}38$; $\log\beta_2 = 2{,}50$
} (sistemul Pb^{2+} — — AHB)

Dacă se compară valorile constantelor de stabilitate, este evident că Pb(II) formează complecşi mai puternici cu AHB decît Cd(II).

Caracteristicile polarografice corespunzătoare lui $F_j(x)$ la 30 și 40°C sînt prezentate în tabelele 1 și 2. Din acestea, se observă că valorile potențialului de semitreaptă sînt deplasate spre valori mai pozitive cînd crește temperatura (40°C). O astfel de comportare arată o reducere mai ușoară și un grad de reversibilitate crescut al procesului de electrod la temperaturi ridicate [8, 9].

3. Funcțiile termodinamice. Valorile variației energiei libere (DG), entalpiei (ΔH), și entropiei (ΔS) care corespund reacțiilor de complexare au fost determinate la 30°C cu ajutorul ecuațiilor următoare și sînt rezumate în tabelul 3.

Tabelul 3

FUNCȚIILE TERMODINAMICE PENTRU COMPLECȘII Cd(II) ȘI Pb(II) CU ACIDUL L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30°C

Metal	$(-)\ \Delta G$, kcal/mol	$(-)\ \Delta H$, kcal/mol	ΔS, cal/grad/mol
Cd(II)	3,465	1,425	6,732
Pb(II)	3,582	1,330	7,432

$$\Delta G = (-)\ 2{,}303\ RT \log(B_j)\ T$$

$$\Delta H = 2{,}303\ R\ T_1\ T_2\ (\log B_{T_2} - \log B_{T_1})/(T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

În aceste formule, B_i este constanta de formare de ordinul j, iar B_{T_1} și B_{T_2} sînt constantele de formare, respectiv, la temperaturile T_1 și T_2. Valorile negative ale lui ΔG și ΔH arată că reacția tinde să se producă în mod spontan și că reacțiile sînt exoterme, în esență. Valorile pozitive ale entropiei arată formarea de complecși stabili.

(Traducere de dr. ing. A. Căluşaru)

Bibliografie

1. SAXENA, R. S., și BANSAL, S. P., Transactions of the SAEST, 15, 1980, p. 2.
2. SAXENA, R. S. și KHANDELWAL, G. L., Indian J. Chem. 15 A, 1977, p. 757.
3. SAXENA, R. S., și BANSAL, S. P., J. Electrochem. Soc. India, 30, 1981, p. 332.
4. SAXENA, R. S., și SHARMA, M. K., J. Indian Chem. Soc. 60, 1983, p. 901.
5. SAXENA, R. S. și KHANDELWAL, G. L., J. Indian Chem. Soc. 57, 1980, p. 16.
6. DeVRIES, T. și KROON, J. L., J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 2 484.
7. DeFORD, D. D., și HUME, D. N., J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, p. 5 321.
8. BRDICKA, R., Collection Czech. Chem. Commun, 2, 1930, p. 489.
9. BRDICKA, R., Collection Czech. Chem. Commun, 3, 1931, p. 396.

Intrat în redacție: 14. III. 1985.

recenzii

D. O. HUMMEL și SCHOLL: "Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse". **Atlas de spectre pentru analiza polimerilor și materialelor plastice.** Ediția a doua revizuită. Vol. 2: Materiale plastice, fibre, cauciucuri, rășini, materii prime și materiale auxiliare, produse de degradare. Partea a/I: Introducere, clasificare, spectre și partea a/II: Spectre și indexuri. Editor D. O. Hummel. Editura: Carl Hanser Verlag, Munchen, 1984, 1 035 pag.

La cîțiva ani după apariția volumului I „Structura și spectrele polimerilor" și a volumului al III-lea „Aditivi și auxiliari de prelucrare" a început și publicarea volumului al II-lea al marelui atlas de spectre pentru analiza polimerilor și a materialelor plastice. Volumul recenzat constituie secțiunea „a" a volumului al II-lea, a apărut în 2 părți și cuprinde 2 771 spectre în IR și Raman ale principalelor materiale plastice comerciale și a unor materii prime și materiale auxiliare. Se anunță publicarea secțiunii „b" a volumului, care va cuprinde o descriere a metodelor analitice.

Necesitatea revizuirii complete a ediției a doua a atlasului față de cea precedentă și a completării lui este evidentă dacă se ia în considerație, pe de o parte, lărgirea vertiginoasă a sortimentului de polimeri și materiale plastice, iar, pe de altă, parte dezvoltarea foarte rapidă a tehnicilor de analiză. Se afirmă că în metoda de bază ce constituie fundamentul atlasului-spectrometria în infraroșu a avut loc o „revoluție" tehnică, datorită, mai ales, introducerii calculatoarelor în tehnica spectroscopiei.

Materialele ale căror spectre sînt cuprinse în atlas au fost selectate pe criteriul ca orice clasă de substanțe sau materiale care prezintă interes să fie reprezentată prin cîteva exemple. Majoritatea mostrelor de substanțe au fost obținute direct de la firmele producătoare. Materialul este ordonat conform unei clasificări zecimale elaborate în mod special pentru folosirea acestui atlas, dar a cărei utilitate practică depășește acest scop. Una din aplicațiile imediate ale acestei clasificări o constituie posibilitatea stocării spectrelor în memoria calculatoarelor și accesul simplu la aceste spectre pentru chimistul avizat. Partea a/I a volumului al II-lea al atlasului cuprinde o introducere, în care se indică modul de pregătire a probelor, de efectuare a măsurătorilor și de nomare a spectrelor, se dă descrierea generală a legendelor la spectre, se arată modul de utilizare a clasificării zecimale a materialelor și a indexurilor și se dau prescurtările folosite, elucidarea unor termeni și benzile de absorbție în IR ale solvenților utilizați. Urmează o listă detaliată referitoare la clasificarea zecimală. În continuare, urmează atlasul propriu-zis împărțit în mai multe capitole: spectre în IR ale unor substanțe macromoleculare naturale și sintetice (polimeri naturali și sintetici — 336 de spectre; fibre naturale și sintetice — 85 de spectre; elastomeri — 215 spectre; rășini — 702 spectre; capitolul este continuat în partea a/II a volumului cu subcapitolul cleiuri, chituri, substanțe de dispersare, impregnare și apretare, coloizi de protecție — 158 de spectre), spectre în IR ale unor adjuvanți (agenți de reticulare, inițiatori, acceleratori — 247 de spectre), spectre în IR ale unor materii prime sau compuși model cu masă moleculară joasă (monomeri și produse de piroliză — 226 de spectre; hidrocarburi — 46 de spectre; compuși de tipul CHN(X) — 52 de spectre; de tipul CHO(X) — 247 de spectre; de tipul CHHal0 și CHNO — 79 de spectre; compuși cu sulf — 9 spectre, spectrul D_2CCl_2, compuși cu heteroelemente — 35 de spectre, solvenți tehnici — 28 de spectre), spectre în IR ale 96 de compuși anorganici; spectre Raman ale unor materiale macromoleculare — 75 de spectre; și spectre Raman ale unor compuși cu masă moleculară joasă — 134 de spectre. Volumul se încheie cu o parte de indexuri: alfabetic al denumirilor comerciale, alfabetic al denumirilor chimice, indexul de formule și al maselor moleculare pentru compușii cu masa moleculară joasă.

Fiecare spectru din atlas este însoțit de unele informații despre materialul respectiv: denumirea comercială, producător, compoziția și formula moleculară a entității chimice ce se repetă, sau a moleculei (compuși cu masă moleculară joasă), aspect, utilizări, tehnica de preparare a probei, spectrometrul și tehnica de măsurare folosite, date speciale, nr. crt. și numărul conform clasificării zecimale. Atlasul recenzat constituie un manual deosebit de prețios pentru cadrele tehnice ce se ocupă cu analiza materialelor plastice, atît la etapa de cercetare, cît și la prelucrarea și folosirea lor în practică. Cu ajutorul lui, se pot identifica un număr mare de materiale, se pot verifica diverse aspecte de calitate, obținîndu-se, totodată, un număr relativ mare de informații utile.

TAMARA AMBRUȘ

IOAN PEPENAR

Comportarea electrochimică a armăturii de oțel zincate în beton

II. Comportarea oțelului zincat în pasta de ciment și în beton*

C.Z.: 669.14: 691.328

S-a studiat comportarea armăturii de oțel de înaltă rezistență mecanică zincată termic în pastă de ciment și în beton, prin utilizarea metodei potențiodinamice de trasare a curbelor de polarizare anodică și prin măsurarea potențialului de electrod. S-a pus în evidență comportarea pasivă a oțelului zincat în beton, recomandîndu-se utilizarea straturilor de zinc depuse termic pentru protecția anticorosivă a armăturii de oțel pentru beton precomprimat.

The behaviour of the high mechanical strength hot-dip galvanized steel reinforcement in cement grout and in concrete has been studied using potentio-dynamic method of plotting anodic polarization curves and electrode potential measurement. The passive behavior of the zinc-coated steel in concrete was pointed out, suggesting the use of hot-dipped zinc-coated layers for anticorrosive protection of steel reinforcement in prestressed concrete.

Было изучено поведение высокопрочной, термически оцинкованной стальной арматуры в цементной пасте и в бетоне с помощью потенцио-динамического метода снятия кривы анодной поляризации и измерения электродного потенциала. Выявлено пассивное поведение оцинкованной стали в бетоне. Рекомендуется примерение термически нанесенных цинковых слоев для антикоррозионной защиты стальной арматуры для предварительно напряженного бетона.

Protecția anticorosivă a oțelului ce constituie armătura elementelor de construcție din beton armat și beton precomprimat este necesară pentru asigurarea durabilității și siguranței în exploatare a construcțiilor.

Dintre metodele de protecție anticorosivă a armăturii de oțel, zincarea oțelului este o metodă eficientă, cu condiția alegerii raționale a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a acesteia.

După clarificarea comportării electrochimice a oțelului zincat în soluție de hidroxid de calciu [1], cercetările s-au extins asupra studiului comportării sale în pastă de ciment și în beton, avîndu-se în vedere modificarea compoziției fazei lichide din piatra de ciment în timpul întăririi.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate de autor privind comportarea oțelului zincat în beton.

Comportarea electrochimică a oțelului zincat în beton

Betonul umed, fiind un sistem eterogen, cu structură capilaro-poroasă, se poate considera ca un conductor de clasă a doua (electrolit). De aceea, procesul de coroziune a oțelului zincat în beton se poate examina pe baza teoriei coroziunii electrochimice a metalelor în electroliți.

Totuși, betonul, ca mediu în care se poate desfășura coroziunea, are o serie de particularități, dintre care se menționează următoarele:

a) neomogenitatea structurii betonului condiționează neomogenitatea electrochimică pe suprafața armăturii; betonul poate avea porozitate și umiditate diferite, de care depind proprietățile lui, ca: rezistență ohmică, permeabilitate de difuziune etc.;

b) schimbul mediului la suprafața armăturii este foarte limitat, putîndu-se realiza, mai ales, datorită difuziunii lichidelor și gazelor prin capilarele și porii betonului; în legătură cu aceasta, în beton, controlul de difuziune a procesului de coroziune joacă un rol mai însemnat decît în cazul coroziunii oțelului sub pelicule subțiri de umiditate (coroziunea atmosferică) sau în volumul electrolitului (coroziunea în apa de mare);

c) compoziția electrolitului din porii betonului depinde de natura și compoziția chimică a componenților inițiali și se poate schimba în timp sub influența mediului exterior în care se găsește elementul de construcție.

* Partea I a lucrării a fost publicată în nr. 5, 1978, p. 445.

Dr. ing. IOAN PEPENAR, Institutul de Cercetări în Construcții și Economia Construcțiilor — București.

Tabelul 3

INDICATORII REOMETRICI OBȚINUȚI LA UTILIZAREA PROBELOR DE OXID DE ZINC IMPURIFICATE

Impuritate	Concentrația impurității în ZnO, %	Indicatori reometrici				
		timp de prevulcanizare, T_2, min	moment minim, V_{min}, u.r.	moment maxim, V_{max}, u.r.	moment corespunzător amestecului care a vulcanizat 90% V_{90}, u.r.	timp optim de vulcanizare, T_{90}, min
ZnO referință	—	1,1	14,7	47,5	44,2	7,3
$ZnCl_2$	0,1	1,1	16,5	48,0	44,9	7,0
	0,3	1,0	16,6	52,1	48,6	6,8
	0,5	1,1	16,1	49,5	46,2	6,5
	1,0	1,1	16,2	49,8	46,4	7,4
$ZnSO_4$	0,1	1,3	15,0	49,0	45,6	7,3
	0,3	1,0	15,0	49,0	45,6	6,8
	0,5	1,0	15,0	49,0	45,6	6,5
	1,0	1,0	15,0	49,7	46,2	6,8
PbO	0,3	1,2	14,5	46,8	43,6	7,8
	0,5	1,2	14,4	46,5	43,3	7,5
	1,0	1,3	15,0	47,0	43,8	7,9
$CuSO_4$	0,03	1,1	15,5	47,0	43,8	6,8
	0,05	0,9	15,5	48,2	44,9	6,4
	0,5	1,1	15,4	46,8	43,7	6,5
	1,0	1,1	15,5	46,0	42,9	7,4
$MnSO_4$	0,03	1,0	15,5	48,0	44,7	7,3
	0,05	1,1	15,0	47,5	44,2	7,8
	0,5	1,1	15,2	48,0	44,7	7,3
	1,0	1,0	16,0	48,5	45,2	6,8

oxid de plumb, se remarcă o oarecare reducere a gradului de reticulare, precum și o creștere a timpului optim de vulcanizare, fără a se constata o variație proporțională cu concentrația impurității. Pentru unele concentrații s-au obținut timpi optimi de vulcanizare prelungiți la utilizarea probelor de oxid de zinc impurificate cu sulfat de cupru și sulfat de mangan.

În figurile 1—6 sînt prezentate rezultatele obținute pentru o parte din indicatorii fizico-mecanici determinați pe produsele vulcanizate. Astfel, în figura 1 se prezintă variația modulului la 300 % alungire vulcanizatelor în funcție de gradul de impurificare a probelor de oxid de zinc. Se poate observa că impurificarea oxidului de zinc duce la scăderea valorilor modulului odată cu creșterea concentrației în impurități. Pentru vulcanizatele conținînd oxid de zinc impurificat cu $ZnSO_4$ și $ZnCl_2$, se observă o scădere foarte accentuată a modulului vulcanizatelor, valorile atinse pentru un conținut de 1% impurități fiind cu 40—45% mai mici față de valoarea de referință. La utilizarea probelor de oxid de zinc impurificate cu sulfat de cupru, sulfat de mangan și oxid de plumb, scăderea valorilor modulului este mai puțin pronunțată, de maximum 18—26%. De remarcat este însă faptul că toate valorile obținute pentru modulul vulcanizatelor conținînd oxid de zinc impurificat, chiar cu proporții mici de impurități (0,1%), sînt mai mici comparativ cu valoarea de referință.

Impurificarea oxidului de zinc duce și la scăderea valorilor rezistenței la tracțiune, odată cu creșterea concentrației în impurități (fig. 2). Scăderea accentuată (cu circa 20%) a valorilor rezistenței la tracțiune se observă pînă la un conținut de circa 0,5% impurități, creșterea procentului de impurități peste această valoare nemodificînd semnificativ rezistența la tracțiune. O influență mai puțin pronunțată asupra valorilor rezistenței la tracțiune a vulcanizatelor s-a constatat în cazul prezenței oxidului de plumb ca impuritate. Rezultatele obținute de alți cercetători [9] au indicat faptul că, în general, compușii cu plumb duc la o scădere a rezistenței vulcanizatelor, oxidul de plumb influențînd mai accentuat acest indicator decît sulfatul de plumb și clorura de plumb. Se menționează

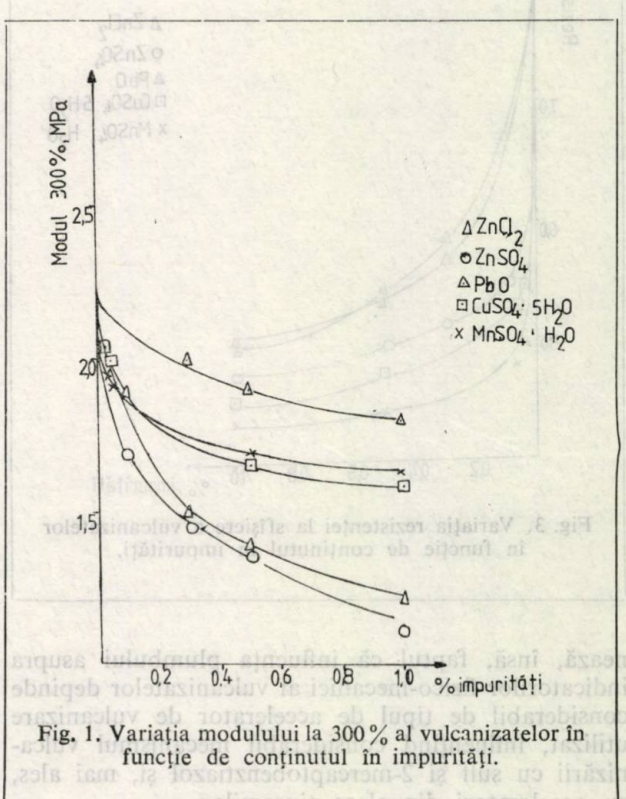


Fig. 1. Variația modulului la 300% al vulcanizatelor în funcție de conținutul în impurități.

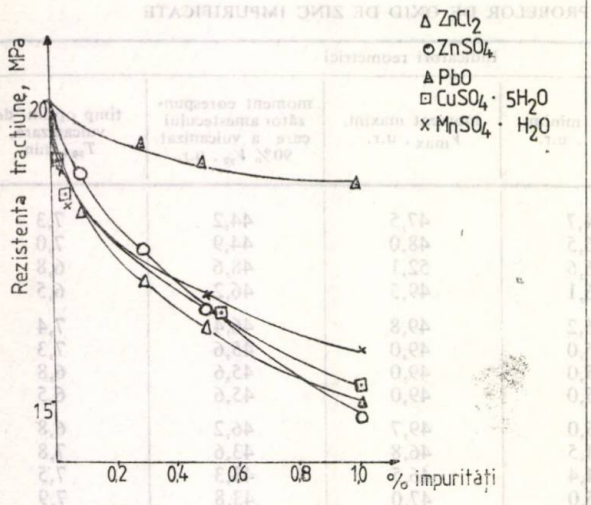


Fig. 2. Variația rezistenței la tracțiune a vulcanizatelor în funcție de conținutul în impurități.

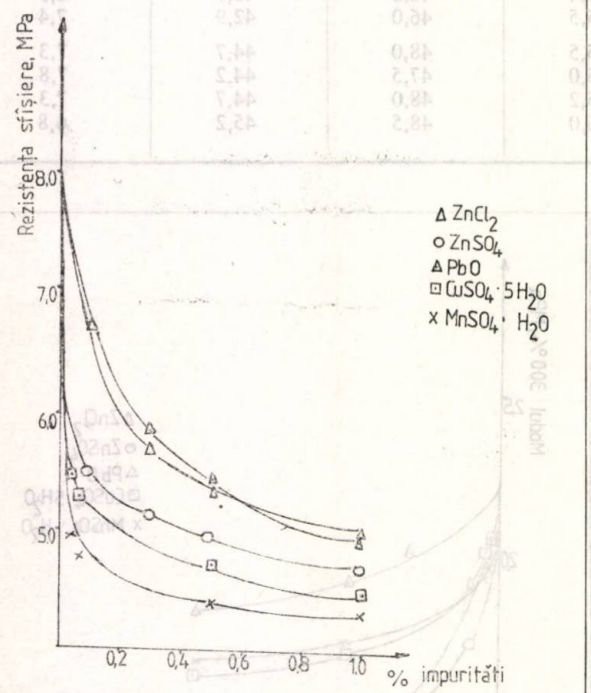


Fig. 3. Variația rezistenței la sfîșiere a vulcanizatelor în funcție de conținutul în impurități.

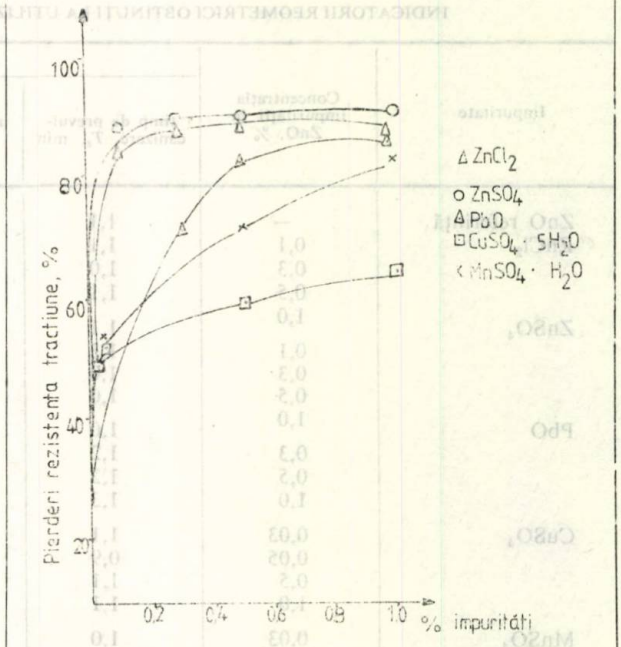


Fig. 4. Pierderile rezistenței la tracțiune a vulcanizatelor supuse degradării termoxidative în funcție de conținutul în impurități.

neză, însă, faptul că influența plumbului asupra indicatorilor fizico-mecanici ai vulcanizatelor depinde considerabil de tipul de accelerator de vulcanizare utilizat, influențînd considerabil mecanismul vulcanizării cu sulf și 2-mercaptobenztiazol și, mai ales, cu acceleratori din clasa tiuramilor.

În figura 3 sînt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru rezistența la sfîșiere a vulcanizatelor, la utilizarea probelor de oxid de zinc impurificat. Valorile obținute pentru rezistența la sfîșiere sînt mai puțin dispersate, scăzînd accentuat odată cu creșterea concentrației de impurități prezente în probele de oxid de zinc. Cele mai scăzute valori s-au obținut pentru vulcanizatele conținînd oxid de zinc impurificat cu sulfat de mangan și sulfat de cupru.

Fenomenele de degradare sub acțiunea combinată a temperaturii, oxigenului, ozonului și agenților atmosferici, ce conduc în final la scoaterea din uz a produselor vulcanizate, reprezintă una dintre problemele practice importante cu care se confruntă industria prelucrătoare de cauciuc. Pentru a se studia modul în care influențează prezența impurităților din oxidul de zinc asupra rezistenței la îmbătrînire, probele vulcanizate conținînd atît oxid de zinc de referință, cît și probele de oxid de zinc impurificate au fost îmbătrînite timp de 3 zile la temperatura de 90°C, după care au fost determinați indicatorii fizico-mecanici, respectiv rezistența la tracțiune și alungirea relativă la rupere.

Rezistența la îmbătrînire termoxidantă poate fi considerată convențional satisfăcătoare dacă, după expunerea vulcanizatelor 3 zile la temperatura de 90°C, valorile indicatorilor fizico-mecanici nu s-au redus cu mai mult de 20%.

Pierderile rezistenței la tracțiune pentru vulcanizatele conținînd oxid de zinc impurificat, sînt accentuate, toate valorile obținute situîndu-se peste 50% (fig. 4). Se poate observa că, pentru concentrații mai ridicate de impurități, pierderi foarte accentuate ale rezistenței la tracțiune, între 80 și 90%, se înregistrează pentru vulcanizatele conținînd oxid de zinc impurificat cu $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, PbO și $MnSO_4$. Prezența $ZnCl_2$ și $ZnSO_4$ ca impurități în oxidul de zinc a condus, chiar la concentrații reduse (sub 0,1%), la valori de 80—90% ale pierderilor de rezistență după îmbătrînire termooxidantă.

În figura 5 se prezintă scăderea alungirii relative la rupere, după îmbătrînirea termooxidantă a vulcanizatelor conținînd oxid de zinc impurificat. Toate

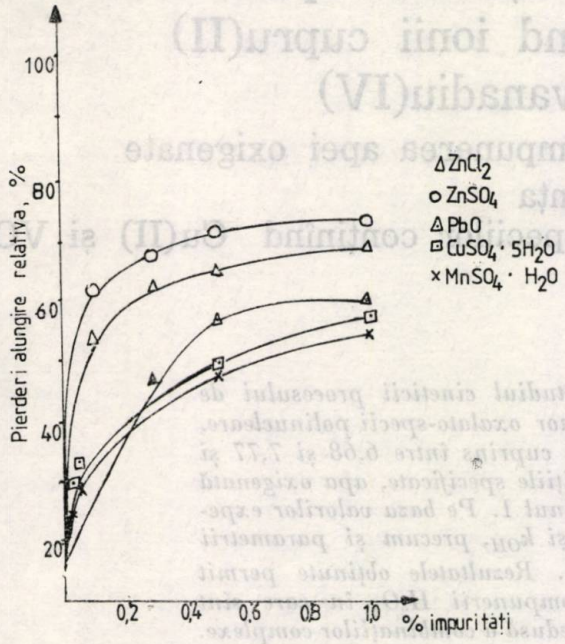


Fig. 5. Pierderile alungirii relative la rupere a vulcanizatelor supuse degradării termooxidative în funcţie de conţinutul în impurităţi.

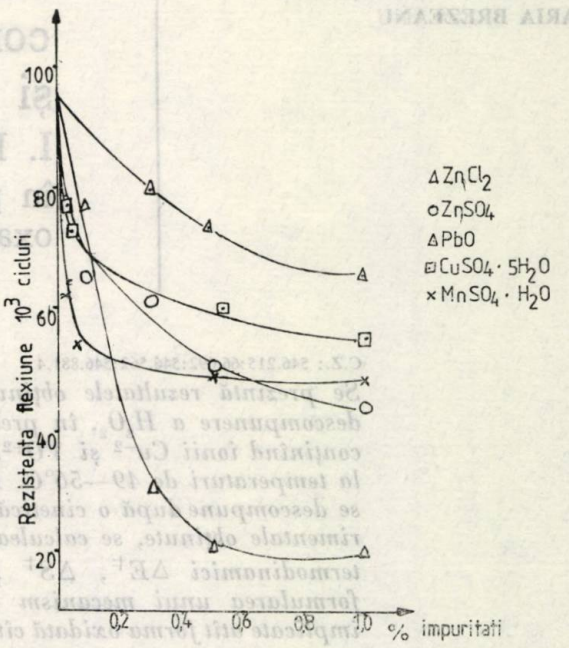


Fig. 6. Variaţia rezistenţei la flexiune a vulcanizatelor în funcţie de conţinutul în impurităţi.

vulcanizatele conţinînd oxid de zinc impurificat prezintă scăderi ale alungirii relative cuprinse între 55 şi 75%, valorile cele mai accentuate fiind obţinute pentru vulcanizatele conţinînd $ZnSO_4$ şi $ZnCl_2$. Datele obţinute confirmă rezultatele prezentate în literatură [9], conform cărora prezenţa sărurilor solubile duce la reducerea rezistenţei la tracţiune a produselor vulcanizate şi a rezistenţei la îmbătrînire termoxidantă. Din acest motiv, producătorii de oxid de zinc menţin, în general, un conţinut redus de $ZnCl_2$, acesta fiind sub 0,1% pentru oxidul de zinc obţinut prin procedeul direct şi de doar 0,001—0,009% pentru cel obţinut prin procedeul indirect.

Rezistenţa la flexiuni repetate s-a evaluat prin numărul de cicluri de flexionare—revenire efectuate cu aparatul De Mattia, pe epruvete de cauciuc vulcanizat (conform STAS 7051/85). Din figura 6 se poate observa că rezistenţa cea mai slabă la flexionare o prezintă vulcanizatul conţinînd oxid de zinc impurificat cu $ZnCl_2$, pentru care apariţia fisurilor se constată la numai $20 \cdot 10^3$ cicluri de flexionare—revenire. Şi celelalte vulcanizate conţinînd oxid de zinc impurificat prezintă valori mai mici ale rezistenţei la flexionare, cuprinse între 45 şi $75 \cdot 10^3$ cicluri faţă de rezistenţa probei de referinţă, de $97 \cdot 10^3$ cicluri.

Concluzii

Pe b za datelor experimentale obţinute în acest studiu se poate observa că probele de oxid de zinc impurificate conduc la vulcanizate cu indicatori fizico-mecanici inferiori, comparativ cu produsul conţinînd oxid de zinc de referinţă.

Prezenţa ca impurităţi a sărurilor de zinc solubile a condus la reducerea modulului şi a rezistenţei la tracţiune a produselor vulcanizate, aspect constatat şi pentru vulcanizatele îmbătrînite termooxidant, precum şi a rezistenţei la flexiuni repetate. Compuşii cuprului şi manganului, a căror prezenţă este admisibilă numai sub formă de urme, provoacă o scădere accentuată a rezistenţei la îmbătrînire a produselor vulcanizate. Conţinutul de PbO din oxidul de zinc duce la vulcanizate cu rezistenţă scăzută la îmbătrînire şi cu o slabă rezistenţă la flexiuni repetate.

Datorită importanţei deosebite a oxidului de zinc, ca activator al procesului de vulcanizare, se impune necesitatea utilizării unor sorturi de oxid de zinc speciale pentru prelucrarea cauciucului, care să nu conţină impurităţi ce ar putea influenţa defavorabil reacţiile ce au loc la vulcanizare sau proprietăţile finale ale produselor vulcanizate.

Bibliografie

1. WINNACKER, K. şi KÜCHLER, L. „Tehnologie chimică anorganică", II, (trad. din l. germană), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1962.
2. RIPAN, R. şi CETEANU, I., „Chimia metalelor", II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.
3. BROWN, H. E., „Zinc Oxide Rediscovered", New Jersey Zinc Company, New York, 1957.
4. FORDEA, C. şi PETROIANU, S., Rev. Chim. 22, 1971, p. 101.
5. EVDOKIMOVA, A. K. şi PATAPOV, M. V., Ţvetn. Metal., 35, 1962, p. 41.
6. KRAUSE, A. şi PLURA, I., Monatsh. Chem., 96, 1965, p. 1 581.
7. COUN, J. B., HUMPHREY, W. K. şi MAGEE, J. V., J. Am. Pharm. Assoc. 45, 1956, p. 311.
8. ULBRICH, K. H. şi BACKHAUS, W., Kaut. Gummi Kunstst., 27, 1974, p. 269.
9. ULBRICH, K. H. şi BACKHAUS, W., Kaut. Gummi Kunstst., 27, 1974, p. 371.

Intrat în redacţie: 13. I. 1986

OTILIA COSTIȘOR
VICTOR ELIU-CEAUȘESCU
MARIA BREZEANU

Combinații heteropolinucleare conținînd ionii cupru(II) și oxovanadiu(IV)

I. Descompunerea apei oxigenate în prezența oxalato-speciilor conținînd Cu(II) și VO^{2+}

C.Z.: 546.215:66.092:546,562:546.881.4

Se prezintă rezultatele obținute în studiul cineticii procesului de descompunere a H_2O_2, în prezența unor oxalato-specii polinucleare, conținînd ionii Cu^{-2} și VO^{+2}, la pH cuprins între 6,68 și 7,77 și la temperaturi de 49—56°C. În condițiile specificate, apa oxigenată se descompune după o cinetică de ordinul 1. Pe baza valorilor experimentale obținute, se calculează k_{cat} și k_{OH}, precum și parametrii termodinamici $\Delta E^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ și $\Delta G^{\ddagger}$. Rezultatele obținute permit formularea unui mecanism al descompunerii H_2O_2 în care sînt implicate atît forma oxidată cît și cea redusă a combinațiilor complexe.

The results obtained by the study of the kinetics of the H_2O_2 decomposition in the presence of some Cu^{+2} and VO^{+2} ions containing polynuclear oxalate species at a pH of 6.68—7.77 and at temperatures of 49—56°C are presented. In the above mentioned conditions, the hydrogen dioxide decomposes according to the order 1 kinetics. The k_{cat} and k_{OH} and the thermodynamic parameters $E^{\ddagger}$, $S^{\ddagger}$, $G^{\ddagger}$ are calculated starting from the obtained experimental values. The results led to the formulation of a mechanism for the H_2O_2 decomposition in which the oxidated and the reduced form of the complex combinations are involved.

Представлены результаты, полученные при изучении кинетики процесса разложения H_2O_2 в присутствии некоторых полиядерных щавелевых соединений, содержащих ионы Cu^{-2} и VO^{+2}, при pH лежащем между 6,68 и 7,77 и температуре 49—56 °C. В названных условиях перекись водорода разлагается по кинетике I-го порядка. На основе полученных экспериментальных величин рассчитываются κ_{cat} и κ_{OH}, а также термодинамическме параметры $\Delta E^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ и $\Delta G^{\ddagger}$. Полученные результаты позволяют формулировать механизм разложения H_2O_2, включающий как окисленное, так и восстановленное состояния комплексных соединений.

Literatura semnalează un număr mare de lucrări care au ca obiect descompunerea apei oxigenate în prezența unor ioni de tip 3*d*: Ti[1], Cr^{2+}[2, 3], VO^{2+} [4—6], Ni^{2+}[7], Co^{2+}[8], Mn^{2+}[9], Fe^{2+}[10]. Activitatea catalitică a acestor ioni este remarcabil mărită atunci cînd în mediul de reacție se găsesc poliamine alifatice, piridina, 2,2'-bipiridilul sau 1,10-fenantrolina [11—16]. Descompunerea H_2O_2 în prezența unor cantități catalitice de combinații complexe ale cuprului [17—22] și fierului [23—24] reprezintă un model simplu pentru investigarea mecanismului de funcționare a unor metaloenzime sau a unor sisteme catalitice. Mecanismul descompunerii H_2O_2 s-a studiat prin metode cinetice [27—31]. Utilizarea tehnicii radiolizei pulsatorii [32—35] a permis evidențierea unor reacții elementare posibile în procesul descompunerii H_2O_2.

Dr. chim. OTILIA COSTIȘOR și ing. VICTOR ELIU-CEAUȘESCU, Centrul de Chimie-Timișoara.
Prof. dr. doc. MARIA BREZEANU, Institutul Politehnic-București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Această lucrare prezintă un studiu cinetic al procesului de descompunere a apei oxigenate, în prezența combinațiilor heteropolinucleare $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$, $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ dipy, și $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$phen în mediu de *p*H cuprins între 7,38 și 7,78.

Partea experimentală

Reactivi: H_2O_2, 30, % K_2HPO_4 și Na_2HPO_4 de proveniență Merck au fost utilizați pentru prepararea soluțiilor-tampon, conform indicațiilor bibliografice [36]. $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$, $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$dipy, $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$phen s-au obținut conform indicației bibliografice [37].

Activitatea catalitică s-a urmărit prin măsurarea volumului de oxigen degajat atunci cînd în soluția tampon conținînd catalizatorul s-a introdus apa oxigenată. În acest scop, s-a folosit o celulă de reacție avînd un volum de 30 cm^3 și prevăzută cu manta dublă adaptată unui termostat. Dopul celulei s-a prevăzut cu un termometru cinetic, tub de alimentare și tub de evacuare a oxigenului legat la o biuretă de gaz.

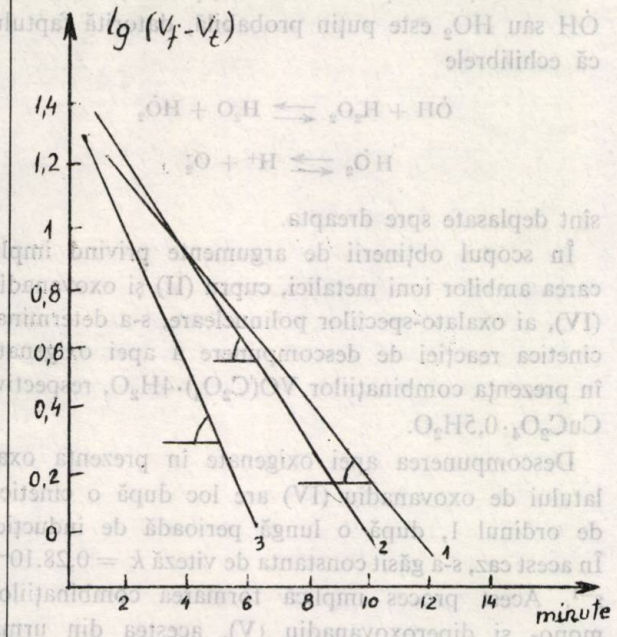


Fig. 1. Reprezentarea logaritmului volumului de oxigen în funcție de timp în cazul descompunerii H_2O_2 la pH = 7,77, 49°C și în prezența $CuVO(C_2O_4)_2$·dipy de concentrații: 5,12 (1), 3,45 (2) și 2,41 10^{-4}mol/l.

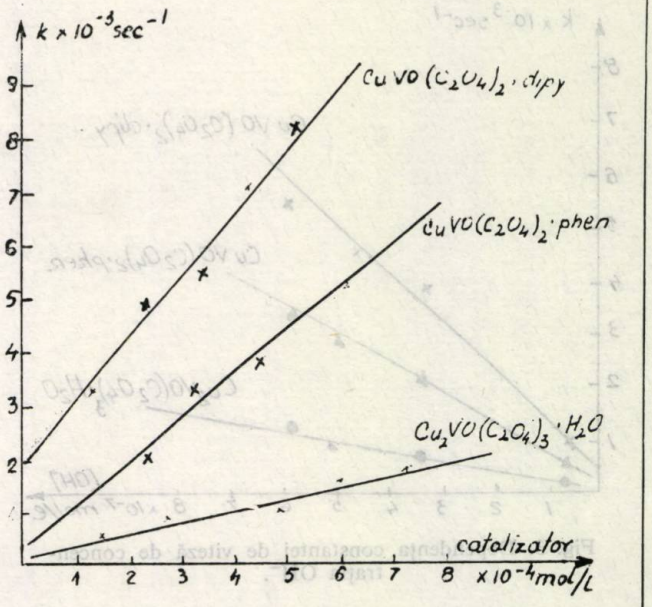


Fig. 2. Dependența constantei de viteză de concentrația catalizatorului.

Rezultate și discuții

În scopul obținerii unor informații privind mecanismul și rolul combinațiilor $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ și $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot L$, unde L = 2,2'-dipiridil sau 1,10-fenantrolina, în descompunerea apei oxigenate s-a realizat un studiu privind cinetica acestui proces. S-au variat următorii parametri: concentrația oxalato-speciilor, temperatura și pH-ul mediului de reacție.

Se constată că apa oxigenată se descompune la pH cuprins între 6,68 și 7,77 și la temperaturi cuprinse între 49 și 56°C și în prezența oxalato-speciilor menționate, după o cinetică de ordinul întîi. Într-adevăr, reprezentarea logaritmului volumului de oxigen degajat în funcție de timp este o dreaptă a cărei pantă este constanta k_{obs}, s^{-1}, astfel încît legea de viteză este:

$$\frac{dO_2}{dt} = k_{obs}\,[H_2O_2]$$

În figura 1, este prezentată variația logaritmului volumului de oxigen degajat, în funcție de timp, în cazul descompunerii apei oxigenate în prezența combinației $CuVO(C_2O_4)_2$·dipy, în concentrații variabile, la pH = 7,77 și temperatura de 49°C.

Valorile k_{obs} obținute în cazul descompunerii apei oxigenate în prezența oxalato-speciilor menționate și în diferite condiții sînt prezentate în tabelul 1.

Dependența vitezei de reacție de concentrația oxalato-speciilor s-a determinat la pH-ul de 7,77. Din figura 2, rezultă că reprezentarea k_{obs} în funcție de concentrația combinațiilor complexe este o dreaptă a cărei pantă este k_{cat}.

Deci:

$$k_{obs} = k' + k_{cat}\,[\text{catalizator}]$$

În condiții de concentrații constante ale oxalato-speciilor, s-a variat pH-ul mediului. Reprezentarea k_{obs} în funcție de concentrația ionilor OH^- este o dreaptă, așa cum rezultă din figura 3, a cărei pantă este k_{C_H}:

$$k_{obs} = k'' + k_{OH}\,[OH^-]$$

Valorile constantelor de ordinul doi, k_{cat} și k_{C_H} obținute în cazul descompunerii apei oxigenate în

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ A REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A H_2O_2

Catalizator	Cat·10^{-4}, mol/l	pH	t, °C	k·10^{-3} s^{-1}
$Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$	3,15	7,77	49	0,829
	2,25	7,77	49	0,705
	4,37	7,77	49	1,167
	4,37	7,38	49	0,556
	4,37	6,89	49	0,090
	4,37	7,77	56	2,390
	4,37	7,77	43	0,825
	3,45	7,77	49	5,500
$CuVO(C_2O_4)_2$·dipy	5,12	7,77	49	8,460
	2,41	7,77	49	4,610
	3,45	6,89	49	1,030
	3,45	7,54	49	3,720
	3,45	7,77	56	12,200
	3,45	7,77	43	4,200
	2,14	7,77	49	1,780
$CuVO(C_2O_4)_2$·phen	4,42	7,77	49	3,820
	3,17	7,77	49	3,250
	3,17	7,38	49	2,220
	3,17	6,89	49	0,680
	3,17	7,77	56	5,750
	3,17	7,77	43	2,100

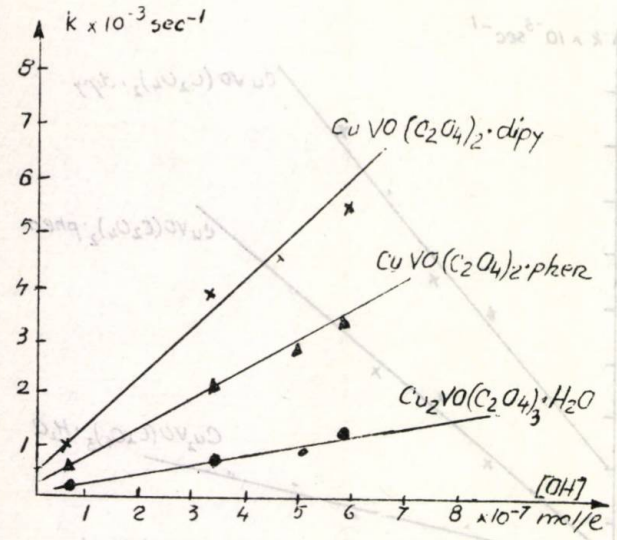


Fig. 3. Dependența constantei de viteză de concentrația OH^-.

prezența combinațiilor complexe polinucleare considerate sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE ORDINUL 2

Catalizator	k_{cat}, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_{OH} \cdot 10^4$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$	2,50	0,212
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot phen$	8,80	0,571
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot dipy$	11,60	0,940

În scopul determinării unor parametrii termodinamici, s-a reprezentat variația log k_{obs} în funcție de $1/T$ și s-a obținut o dreaptă, așa cum se vede în figura 4, din a cărei pantă se calculează energia de activare $\Delta E^{\neq}$.

Parametrii termodinamici obținuți pentru fiecare din oxalato-combinațiile luate în considerare sînt prezentați în tabelul 3.

Tabelul 3

PARAMETRII TERMODINAMICI PENTRU DESCOMPUNEREA H_2O_2

Catalizator	$\Delta E^{\neq}$, kcal/mol	log A	$\Delta S^{\neq}$, kcal/mol	$\Delta G^{\neq}$, kcal/mol
$Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$	15,25	7,50	−27,35	11,44
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot phen$	15,25	8,06	−24,87	14,49
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot dipy$	14,14	7,41	−27,72	11,11

Pe baza informațiilor obținute privind cinetica procesului, se pot face aprecieri privind mecanismul de reacție.

În condițiile de pH considerate, prezența radicalilor $\dot{O}H$ sau $H\dot{O}_2$ este puțin probabilă, datorită faptului că echilibrele

$$\dot{O}H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{O}_2 \rightleftharpoons H^+ + \dot{O}_2^-$$

sînt deplasate spre dreapta.

În scopul obținerii de argumente privind implicarea ambilor ioni metalici, cupru (II) și oxovanadiu (IV), ai oxalato-speciilor polinucleare, s-a determinat cinetica reacției de descompunere a apei oxigenate în prezența combinațiilor $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$, respectiv, $CuC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Descompunerea apei oxigenate în prezența oxalatului de oxovanadiu (IV) are loc după o cinetică de ordinul 1, după o lungă perioadă de inducție. În acest caz, s-a găsit constanta de viteză $k = 0{,}28.10^{-3}$ s^{-1}. Acest proces implică formarea combinațiilor mono- și diperoxovanadiu (V), acestea din urmă fiind speciile predominante la pH = 4. Speciile diperoxovanadiu sînt suficient de stabile, astfel încît spectrul în UV înregistrat pentru soluția conținînd amestecul de reacție le pune în evidență la 325 nm. Banda de la 325 nm nu apare atunci cînd descompunerea apei oxigenate are loc în prezența oxalato-speciilor polinucleare.

Descompunerea H_2O_2 în prezența combinației $CuC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O$ are loc după o cinetică de ordinul 2, la fel ca în cazul utilizării complexului $CuCl_2 \cdot dipy$ [11].

Trecînd de la combinațiile mononucleare la cele heteronucleare, cinetica procesului se schimbă.

Se remarcă faptul că în prezența hidrochinonei, degajarea oxigenului încetează, pentru a continua după ce aceasta s-a consumat. Un astfel de comportament este explicat [38] prin prezența ionilor radicali $\dot{O}_2^-$ față de care hidrochinona se comportă ca un absorber.

Rezultatele obținute permit formularea următorului mecanism:

$$H_2O_2 + OH^- \overset{k}{\rightleftharpoons} H_2O + HO_2^- \quad (1)$$

$$C + HO_2^- \xrightarrow{k_1} \overline{C} + H^+ + \dot{O}_2^- \quad (2)$$

$$\overline{C} + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} C + \dot{O}H + HO^- \quad (3)$$

$$\dot{O}H + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + H\dot{O}_2 \quad (4)$$

$$H\dot{O}_2 + HO^- \xrightarrow{k_4} H_2O + \dot{O}_2^- \quad (5)$$

$$C + \dot{O}_2^- \xrightarrow{k_5} \overline{C} + O_2 \quad (6)$$

unde prin C s-a notat forma oxidată iar prin $\overline{C}$ forma redusă a combinației complexe.

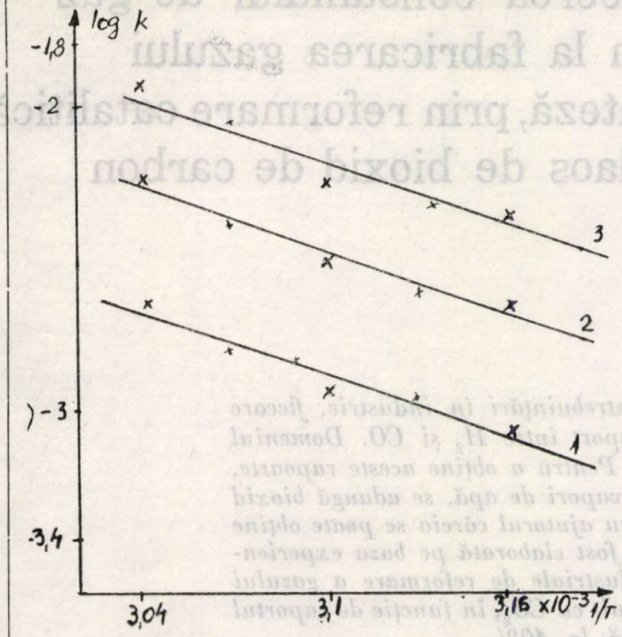


Fig. 4. Variația log k funcție de $1/T$: $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ (1), $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ phan (2) și $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ dipy (3)

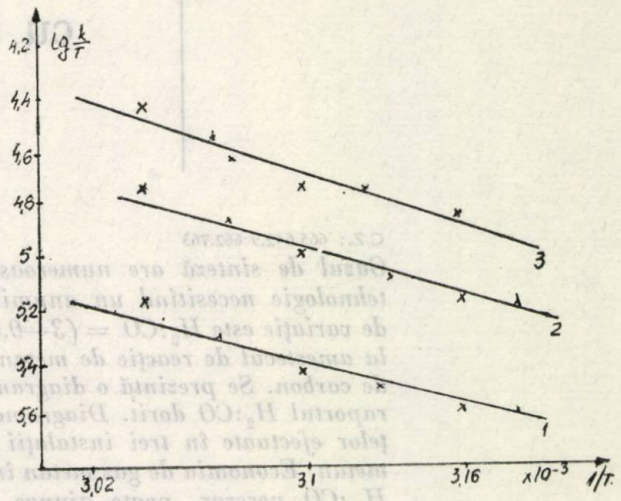


Fig. 5. Variația log k funcție de $1/T$ în cazul $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ (1), $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ phen (2) și $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ dipy (3).

Considerînd $[\dot{O}_2^-]$, $[H\dot{O}_2]$, $[\dot{O}H]$ stări staționare, se obține:

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = \left\{k_2\,\overline{C} + k_1\,C \cdot k\,[OH^-]\right\}[H_2O_2]$$

sau, ținînd seama de faptul că $C_T = \overline{C} + C$:

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = \left\{k_2\,C_T - k_2\,C + k_1\,C\,k\,[OH^-]\right\}[H_2O_2]$$

Avînd în vedere ecuațiile obținute pe cale experimentală, rezultă:

$$k_{obs} = k_2\,C_T - k_2\,C + k_1 \cdot C \cdot k\,[OH^-]$$

Această relație reprezintă ecuația dreptei $k_{obs} = f(C_T)$, a cărei pantă este $k_2 = k_{cat}$, sau a dreptei $k_{obs} = f\,(OH^-)$, a cărei pantă este $k_1 \cdot C \cdot k = k_{OH^-}$, iar ordonata la origine $A = k_2 \cdot C_T - k_2 \cdot C$. Din ultimele două relații, rezultă valorile C și k_1:

$$C = \frac{k_2 \cdot C_T - A}{k_2} \quad \text{și} \quad k_1 = \frac{k_{OH}}{C \cdot k}$$

Rezultatele obținute în cazul celor trei catalizatori sînt prezentate în tabelul 4. Se calculează, de asemenea, și valoarea constantei de ordinul 1, pentru cazul în care *p*H-ul este 7,77, iar temperatura de 49°C.

Din examinarea datelor prezentate, se constată o bună corelare a valorilor k_{obs} și k_{calc}, fapt care este un argument în favoarea mecanismului propus.

Din examinarea rezultatelor prezentate în tabelul 4, se observă că valorile k_1 sînt dependente de natura liganzilor, și anume cresc în ordinea ox > phen > dipy. În aceeași ordine, crește și capacitatea liganzilor

Tabelul 4

VALORILE EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ A REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A H_2O_2 ÎN PREZENȚA OXALATO-SPECIILOR POLINUCLEARE

Combinația	$CT \cdot 10^4$, mol/l	$C \cdot 10^4$, mol/l	$k_1 \cdot 10^{18}$, $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$	$k_{cal} \cdot 10^{-3}$, s^{-1}	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$, s^{-1}
$Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$	4,37	4,29	2,5	1,24	1,16
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ dipy	3,45	3,07	15,3	5,96	5,50
$CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ phen	3,17	2,88	9,1	3,34	3,26

de a stabiliza stările de oxidare joase. Faptul că această proprietate a liganzilor nu se corelează cu valorile k_2 se explică prin implicarea altor factori în procesul de regenerară a combinației complexe. Trebuie luați în considerare factorii sterici. Contribuția acestora este reflectată, de valoarea scăzută a entropiei $\Delta S^{\neq}$.

Parametrii $\Delta E^{\neq}$ și $\Delta G^{\neq}$ au valori apropiate și în limitele celor citate pentru sisteme catalitice asemănătoare [39].

Concluzii

Combinațiile complexe heteropolinucleare $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$, $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot$ phen $CuVO(V_2O_4)_2 \cdot$ dipy prezintă activitate catalitică în procese cu transfer de electroni. Astfel, aceste combinații catalizează descompunerea apei oxigenate după o cinetică de ordinul 1. Cinetica procesului reflectă implicarea ambilor ioni metalici și influența liganzilor.

(Continuarea articolului la p. 1075

CONSTANTIN CÂRLOGANU

Reducerea consumului de gaz metan la fabricarea gazului de sinteză, prin reformare catalitică cu adaos de bioxid de carbon

C.Z.: 665.642.9:662.763

Gazul de sinteză are numeroase întrebuinţări în industrie, fiecare tehnologie necesitînd un anumit raport între H_2 şi CO. Domeniul de variaţie este H_2:CO = (3—0,6). Pentru a obţine aceste rapoarte, la amestecul de reacţie de metan şi vapori de apă, se adaugă bioxid de carbon. Se prezintă o diagramă cu ajutorul căreia se poate obţine raportul H_2:CO dorit. Diagrama a fost elaborată pe baza experienţelor efectuate în trei instalaţii industriale de reformare a gazului metan. Economia de gaz metan înlocuit cu CO_2, în funcţie de raportul H_2:CO necesar, poate ajunge pînă la 40%.

The synthesis gas has various industrial applications, each technological process requiring a certain ratio of H_2:CO. The variation range is H_2:CO = (3—0.6). In order to obtain these ratios, one can add carbon bioxide to the reaction mixture of methane and water vapours. By means of the given diagram one can obtain the required ratio of H_2:CO. The diagram is based on the experiments conducted in three industrial plants for methane gas reforming. The saving of methane replaced by CO_2 depends on the necessary H:CO ratio and can be of 40%.

Синтез-газ имеет множество применений в промышленности, каждая технология требуя определенного соотношения между H_2 и CO. Интервал вариации H_2 : CO (3—0,6). Для получения этих соотношений в реакционную смесь метан-водяной пар добавлфяют двуокись углерода. Предлагается диаграмма с помощью которой можно получать желаемое соотношение H_2 : CO. Диаграмма разработана на основе экспериментов, проведенных и на трех промышленных установках риформинга метана. Экономия метана заменой его CO_2 может достигать 40%, в зависимости от требуемого соотношения H_2:CO.

Reformarea catalitică a gazului metan cu vapori de apă, la temperaturi de 800—900°C, conform reacţiilor:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2;\ \Delta H = +49{,}271\ \text{kcal} \quad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2;\ \Delta H = -9{,}838\ \text{kcal} \quad (2)$$

duce la obţinerea unui gaz de sinteză cu un conţinut de hidrogen de peste 75% vol., peste 15% CO_2 şi circa 5% CO.

Dacă se separă bioxidul de carbon format în reacţia (2) şi se recirculă în reformer, se poate obţine un gaz de sinteză brut cu circa 65% vol H_2, 20—24% vol CO şi circa 10% CO_2, metanul neconvertit nedepăşind 3,5% vol. Dacă se adaugă bioxid de carbon din alte surse, raportul H_2:CO scade chiar sub 1.

Ing. CONSTANTIN CÂRLOGANU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

Bioxidul de carbon reacţionează cu gazul metan după ecuaţia:

$$CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2;\ \Delta H = +59{,}10\ \text{kcal} \quad (3)$$

În această lucrare, se încearcă stabilirea parametrilor de lucru ai reformerului, respectiv, compoziţia de alimentare, determinată de rapoartele molare: H_2O: CH_4 şi CO_2: CH_4, ca pentru o anumită temperatură de reacţie să se obţină:

— raportul dorit de H_2:CO;

— un anumit procent molar de metan nereacţionat în gazul de sinteză produs;

— lipsa negrului de fum în gazul de reacţie, pentru a evita dezactivarea catalizatorului de reformare prin înfundarea porilor.

1. Parametrii de funcţionare a reformerelor

Obţinerea unor date de lucru pentru reformer — rapoartele amestecului de alimentare, CH_4:H_2O:CO_2 pentru o anumită temperatură de reacţie — s-a făcut prin culegerea datelor de exploatare din trei reac-

toare industriale de reformare. Reactoarele au fost de tipul multitubular, cu ţevi din oţel refractar cu diametrul de 100—125 mm şi înălţimea de ~10 m, aşezate vertical.

S-a folosit catalizator tip NC-3, cu 13—16% nichel, pastilat sub formă de cilindri cu diametrul exterior, $D_e = 20 \pm 1{,}5$ mm şi diametrul interior $D_i = 7{,}5 \pm \pm 1$ mm.

În timpul culegerii datelor, s-a lucrat la temperatura de 835—840°C şi presiunea de 0,9—1,2 MPa.

Bioxidul de carbon din surse exterioare provenea de la calcinarea carbonatului de calciu şi concentrarea lui prin absorbţie în carbonat de potasiu fierbinte, pînă la peste 99% CO_2, sau din sonde de bioxid de carbon natural, avînd compoziţia: $CO_2 = 95{,}64\%$ vol., $N_2 = 3{,}31\%$; $O_2 = 0{,}07\%$; $C_1—C_4$ saturate — diferenţa pînă la 100%.

Capacitatea de producţie a reformerelor, este de 6 000 Nm^3/h, la cel mai mic, pînă la circa 16 000 Nm^3/h la cel mai mare.

Gazul natural provine din sonde şi are o compoziţie variabilă: la două reformere, concentraţia în metan este de minimum 98% vol., iar la cel de-al treilea variază între 82 şi 95% vol., avînd şi 3—6,5% vol., azot, circa 2% vol. CO_2, diferenţa fiind hidrocarburi parafinice saturate.

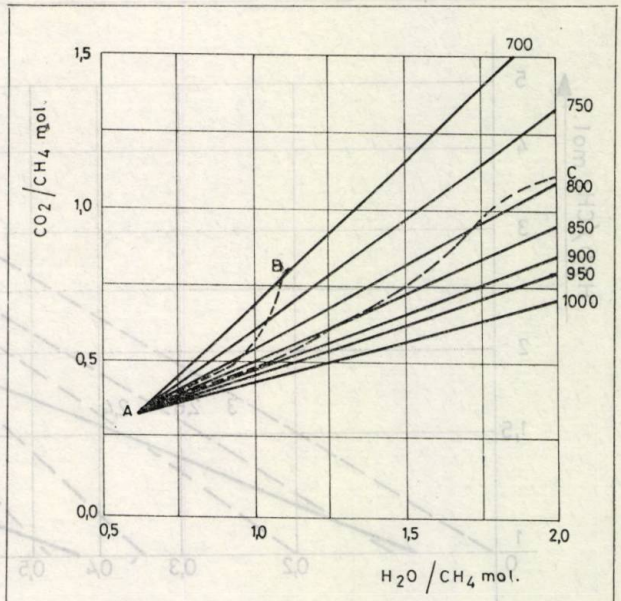


Fig. 1. Obţinerea gazului de sinteză cu raportul $H_2:CO = 2$: AB — linia de separare a depunerilor de negru de fum (stînga) de zona fără negru de fum (dreapta); AC — linia de separare a zonei cu mai mult de 1% CH_4 (stînga).

2. Necesitatea producerii gazului de sinteză cu raport $H_2 : CO$ variabil

În industrie, gazul de sinteză se foloseşte pentru producerea hidrogenului, a oxidului de carbon, pentru sinteze Fischer-Tropsch la fabricarea benzinei sintetice, pentru sinteza metanolului, pentru hidroformilări, pentru aşa-numitele sinteze C_1 (acid formic, acid oxalic, acid acetic, acetat de vinil, anhidridă acetică, a acetaţilor) etc.

La sinteza fiecărui produs este necesară o altă compoziţie a gazului de sinteză. Există următoarele posibilităţi:

— se fabrică gazul de sinteză necesar produsului care-l foloseşte, cu raportul $H_2 : CO$ potrivit;

— se preia un gaz de sinteză disponibil şi se prelucrează, prin îmbogăţirea în CO sau H_2, pînă la separarea gazelor industriale pure (CO sau H_2) corectîndu-se cu ele gazul iniţial. Separarea sau îmbogăţirea se face, fie pe site moleculare, fie prin lichefiere şi distilare la temperaturi scăzute pentru hidrogen şi prin absorbţie în solvenţi selectivi, sau lichefiere şi distilare la temperaturi scăzute, sau chiar pe site molecnlare, pentru oxid de carbon.

3. Parametrii de funcţionare pentru instalaţia de obţinere a gazului de sinteză cu un raport $H_2 : CO$ prestabilit

Pe lîngă condiţia de alimentare, rapoartele $CO_2:CH_4$ şi $H_2O:CH_4$, temperatura de reacţie din stratul catalitic şi tipul de catalizator folosit, cumulate cu economia de gaz natural, astfel încît în gazul de reacţie să se obţină un procent minim de gaz metan nereacţionat şi să se evite formarea şi depunerea negrului de fum, mai există şi alţi parametri ca, de exemplu, presiunea de reacţie, vîrsta catalizatorului, prezenţa omologilor metanului etc., care pot schimba compoziţia gazului de sinteză obţinut.

O diagramă care să dea raportul $H_2:CO$ dorit, în funcţie de atîtea variabile, nu este posibil de realizat practic. Din această cauză, se pot elabora diagrame care dau raportul $H_2:CO$ în funcţie de compoziţia de alimentare, $CO_2:CH_4$ şi $H_2O:CH_4$ de temperatură, pentru presiune constantă [1] aşa cum se vede din figura 1.

Alte diagrame, care au constante temperatura şi presiunea de lucru [2] dau raportul $H_2:CO$ în funcţie de compoziţia de alimentare şi un anumit catalizator cu activitate atenuată prin otrăvire parţială cu sulf.

4. Diagramă cu care se obţine un anumit raport $H_2 : CO$ pentru temperatură şi presiune de lucru constante, în funcţie de compoziţia de alimentare, rezultată din date experimentale, pe reactoare de reformare industriale

În reactoarele de reformare a metanului cu vapori de apă şi bioxid de carbon, practic tot carbonul introdus se transformă în monoxid de carbon. Consumul de căldură necesar reacţiilor endoterme mai ridicat din cauza reacţiei (3) este mult mai scăzut decît cantitatea de metan înlocuit cu CO_2, pentru orice raport $H_2:CO$ mai mic de 3.

Datele experimentale obţinute din cele 3 reactoare de reformare industriale, pentru temperaturi de lucru de 835°C şi presiunea din reformer de 9—12 bar., au fost puse într-o diagramă log—log, ca cea din figura 2, constituind condiţiile de lucru pentru conducerea procesului, în vederea obţinerii oricărui tip de gaz de sinteză (un anumit raport $H_2:CO$).

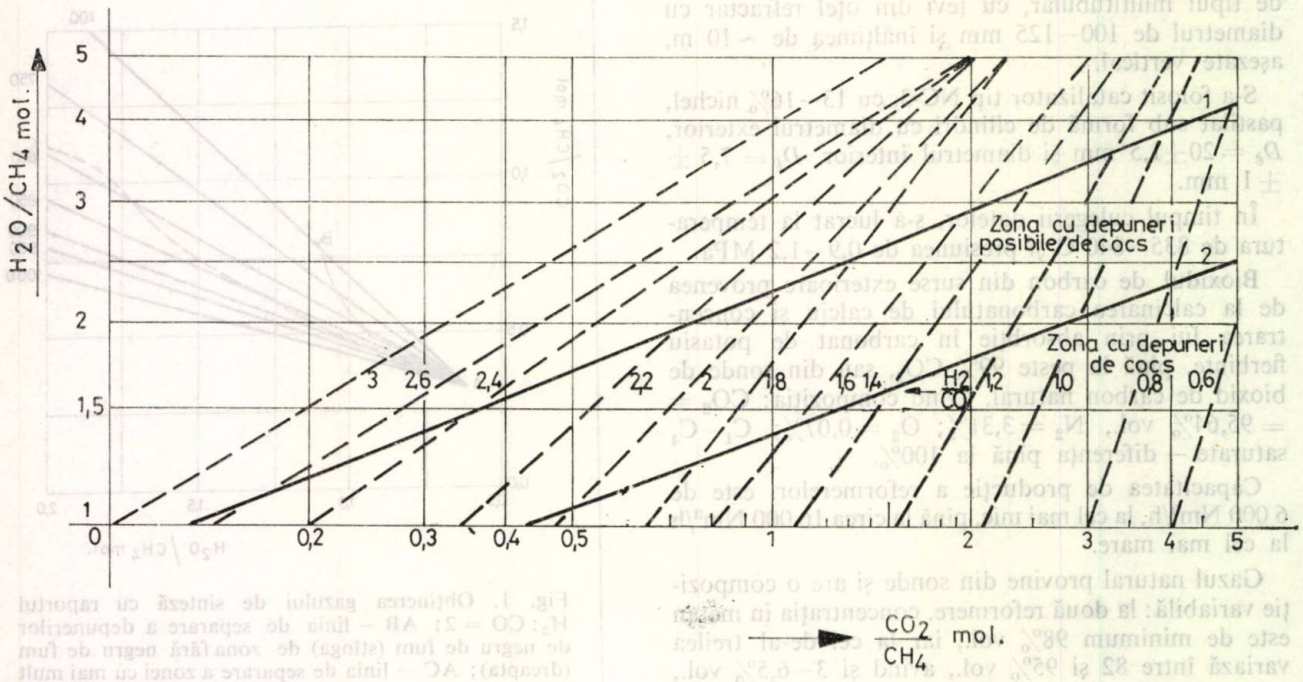


Fig. 2. Obținerea gazului de sinteză cu un anumit raport H_2 . CO prin ajustarea rapoartelor molare $H_2O : CH_4$ și $CO_2 : CH_4$ ale amestecului de alimentare; temperatura de reacție, 835°C și presiunea, 1,2 MPa.

Avantajul diagramei constă în faptul că ea cuprinde toate rapoartele H_2:CO posibile de obținut în gazul de sinteză produs și, practic, toate condițiile de alimentare posibile, exprimate ca rapoarte dintre metan și ceilalți doi reactanți, apa și bioxidul de carbon.

Procedeul de trasare a diagramei are dezavantajul că pentru orice valori de temperatură—presiune este necesară altă diagramă. Acest dezavantaj, însă, nu este prea mare, deoarece, practic, orice reformer are o presiune de lucru, tehnologic constantă, iar între 820 și 860 °C, diagrama din figura 2 poate fi aplicată cu rezultate bune.

5. Domeniile experimentale pe baza cărora s-a trasat diagrama din figura 2

Unul din reactoarele industriale folosit pentru culegerea datelor necesare trasării diagramei din figura 2 necesita obținerea unui gaz de sinteză cu raportul H_2:CO de 2,0—2,5, întrucît o parte din gaz se prelucrează în vederea obținerii hidrogenului de 97% vol. Oxidul de carbon rămas după separarea hidrogenului se amestecă cu cealaltă parte a gazului de sinteză brut, în vederea obținerii unui gaz cu raportul H_2:CO apropiat de unu.

Pentru fabricarea acestui gaz, s-a lucrat cu rapoarte CO_2:CH_4 cuprinse între 0,5 și 0,75 și rapoarte de H_2O:CH_4 cuprinse între 2,2 și 3. În toate cazurile, metanul nereacționat a fost de maximum 3,5% iar CO_2 de 6,5—10% vol.

Celelalte reformere produc gaz de sinteză cu raportul H_2:CO apropiat de 1 (1—1,25), lucrînd cu rapoarte CO_2:CH_4 cuprinse între 2,67 și 3,53 și cu rapoarte H_2O:CH_4 de 2,5 pînă la 3,1. Condițiile de temperatură și presiune au fost aceleași ca la primul reformer.

În toate cazurile, s-a urmărit evitarea condițiilor de lucru în care ar fi posibilă formarea și depunerea negrului de fum.

6. Concluzii

S-a urmărit elaborarea unei diagrame cu ajutorul căreia să se poată stabili condițiile de lucru, în vederea obținerii unui gaz de sinteză cu orice raport H_2:CO cuprins între 0,7 și 3, pe baza rezultatelor experimentale obținute din trei instalații industriale de reformare a gazului natural cu CO_2 și vapori de apă, pe catalizatorul NC-3.

Datele obținute, cu unele extrapolări, se găsesc în diagrama din figura 2 și sînt folosite în mod curent pentru exploatarea unor reformere industriale. Rapoartele H_2:CO subunitare se obțin în condiții speciale, cu gaz natural cu cifră de carbon mult mai mare ca unitatea.

Bibliografie

1. * * * Manualul inginerului chimist, VI. Ed. Tehnică, București, 1958.
2. DIBBERN, C. H. ș.a. Hydroc. Process. nr. 1, 1986, p. 71.

Intrat în redacție: 14.VIII. 1986.

CORNEL BECHERESCU
GABRIELA VASILESCU
ION DOCA
LAURENȚIU FILIPESCU

Rezistența mecanică a îngrășămintelor granulate

II. Influența acidității libere asupra rezistenței mecanice a azotatului de amoniu granulat

C.Z.: 631.842.4:539.4

A fost analizată corelația dintre rezistențele mecanice la compresiune și la impact ale azotatului de amoniu granulat și conținutul de aditivi, respectiv, conținutul de acid azotic sau amoniac liber. Au fost formulate cîteva ipoteze privind mecanismele de acțiune ale aditivilor asupra rezistenței mecanice a granulelor. Rezultatele experimentale au arătat că mărirea conținutului de ioni SO_4^{2-} și PO_4^{3-} poate compensa influența negativă a fluctuațiilor acidității libere a topiturii de azotat de amoniu asupra rezistenței mecanice a granulelor.

The correlation between the prilled ammonium nitrate mechanical strengths at compression and impact and the additives content, the content of nitric acid and free ammonia, respectively was analysed. Several hypotheses were given regarding the additive action on the prills mechanical strength. The experimental results showed that the increase of the SO_4^{2-} and PO_4^{3-} ions content may compensate the negative influence of the free acidity fluctuation of the ammonium nitrate melt on the mechanical strength of the prills.

Была анализирована взаимосывязь между механической прочностью на сжатие и удар гранулированного азотнокислого аммония и содержанием добавок, соответственно азотной кислоты или свободного аммиака. Сформулировано несколько гипотез о механизме действия добавок на механическую прочность гранул. Экспериментальные результаты показали, что увеличение содержания ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} может компенсировать отрицательное влияние флуктуации свободной кислотности расплава азотнокислого аммония на механическую прочность гранул.

Introducerea ionilor SO_4^{2-} și PO_4^{3-} (sub formă de săruri de amoniu sau ca acizi liberi înainte de neutralizarea finală) în topitura de azotat de amoniu, în scopul măririi rezistenței mecanice a granulelor, este frecvent practicată la scară industrială [1—3]. Efectul acestor aditivi, justificat teoretic de modificările microstructurale și ale compoziției fazale [4, 5], este cert la concentrații mari ale aditivilor [5]. Atunci cînd concentrațiile celor doi ioni se găsesc în limitele 0,2—0,5%, rezistența mecanică a granulelor acoperă o plajă largă de valori, indicînd dependența acestei proprietăți de un alt parametru a cărui pondere în structurarea cristalină a granulei este cel puțin egală cu cea a aditivilor. Concentrația și distribuția umidității în masa granulelor are o influență majoră asupra rezistenței mecanice. Totuși, variațiile în limite foarte largi ale rezistențelor mecanice măsurate la probele cu conținut apropiat de apă pot fi atribuite, în egală măsură, atît distribuției apei în masa granulei, cît și acidității/alcalinității libere a azotatului de amoniu. Corelarea rezistenței mecanice a granu'elor cu *p*H-ul topiturii [2] oferă o informație calitativă insuficientă pentru a clarifica efectul acestui parametru asupra azotatului de amoniu granulat din topituri cu conținut redus de ioni SO_4^{2-} și PO_4^{3-}. În această lucrare, s-a urmărit, în cadrul unui test industrial, evidențierea calitativă a dependenței rezistenței mecanice a granulelor de aciditatea / alcalinitatea liberă a azotatului de amoniu.

Chim. CORNEL BECHERESCU, ing. GABRIELA VASILESCU, ing. ION DOCA, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice—Craiova. Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Deoarece în instalațiile industriale *p*H-ul topiturii, și deci alcalinitatea sau aciditatea produsului finit, variază în limite suficient de largi pentru a observa efectul acestui parametru asupra rezistenței mecanice, probele de azotat de amoniu au fost colectate la anumite intervale de timp, verificîndu-se conținutul de acid azotic sau amoniac liber.

Ionii SO_4^{2-} și PO_4^{3-} au fost introduși în doze prestabilite, sub formă de acid sulfuric 94% și, respec-

Tabelul 1

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE IONI SULFAT, A ACIDITĂȚII ȘI A PUDRANTULUI ASUPRA REZISTENȚEI MECANICE A GRANULELOR DE AZOTAT DE AMONIU ȘI A AGLOMERABILITĂȚII

Proprietăți \ Numărul probei		1 N	2 N	3 N	4 N	5 P	6 P	7 P
Aciditatea, % HNO_3		0,058	0,0273	0,0750	0,1020	0,0247	0,0086*	0,0148*
Concentrația ionului, % SO_4^{2-}		0	0,55	0,52	0,46	0	0,51	0,50
Conținutul de apă, %		0,29	0,25	0,26	0,20	0,29	0,30	0,36
Granulația, %	Peste 3,15 mm	2,4	1,6	1,6	5,0	3,8	1,0	1,2
	2,5—3,15 mm	7,6	21,0	14,0	26,4	13,2	13,4	16,0
	2,0—2,5 mm	49,0	56,0	53,2	49,0	47,0	50,0	48,0
	1,6—2,0 mm	16,0	12,0	11,0	9,0	15,0	13,4	13,2
	sub 1,6 mm	25,0	14,0	20,2	10,6	21,0	22,2	23,6
Rezistența mecanică la impact, %	Peste 3,15 mm	97	98	96	96	99	98	97
	2,5—3,15 mm	99	98	92	94	99	96	96
	2,0—2,5 mm	99	98	90	94	98	96	95
Rezistența mecanică la compresiune, kgf/granulă	Peste 3,15 mm	0,2775	0,7450	0,8550	0,5350	0,3225	0,8950	0,9325
	2,5—3,15 mm	0,2575	0,6950	0,5850	0,4775	0,3150	0,8400	0,9100
	2,0—2,5 mm	0,2400	0,6675	0,1950	0,3200	0,3025	0,4050	0,4500
Aglomerabilitate	Forța de rupere, kgf/granulă	29,65	26,81	22,4	17,62	15,15	7,06	12,53

* Probe cu *p*H alcalin (valorile reprezintă % NH_3); N = nepudrat; P = pudrat cu 2—2,5% diatomită

tiv, acid fosforic de extracție (P_2O_5—51,5%; SO_4^{2-} — 3,9%; SiO_2—0,4%; F^-—0,16%), în vasul de omogenizare a soluției de azotat de amoniu cu concentrația 65—67% (1—2 g/l HNO_3 liber). Intrucît dozele de acizi liberi au fost relativ mici, nu a fost necesară modificarea instalației de evaporare și de neutralizare finală a topiturii. Deși au fost luate măsurile corespunzătoare de menținere a instalației în regim optim de funcționare, micile abateri ale principalilor parametri tehnologici au determinat variația umidității și a distribuției granulometrice a produsului granulat. Probele au fost colectate înainte și după tamburul de pudrare. Pudrarea a fost efectuată cu diatomit în cantități echivalente cu 2,0—2,5% din masa granulelor. În timpul experimentului produsul nu a fost tratat cu alți agenți antiaglomeranți. Din probele colectate, au fost selectate, în vederea studiului inițiat, numai cele care au prezentat variații semnificative ale conținutului de HNO_3 (sau NH_3) liber, la un conținut relativ constant al agenților de condiționare.

Analizele chimice, efectuate prin metodele uzuale [5], au permis stabilirea exactă a conținutului de SO_4^{2-}, P_2O_5 și H_2O în fiecare probă. Analiza granulometrică, determinările de rezistență mecanică la impact și la compresiune (dinamică și statică), precum și determinarea capacității de aglomerare, exprimată ca forță de rupere a epruvetelor aglomerate în condiții standardizate, au fost efectuate prin metodele uzuale practicate în industria îngrășămintelor minerale [1].

Rezultate experimentale

Datele referitoare la corelația între rezistența mecanică, respectiv, aglomerabilitatea granulelor și compoziția chimică a acestora sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Rezistența mecanică la compresiune a probelor nepudrate reflectă direct, atît influența acidității libere, cît și cea a ionului SO_4^{2-} la o concentrație apropiată a apei în masa probelor (probele 1—4 din tabelul 1). Prezența ionului SO_4^{2-} mărește rezistența mecanică a tuturor fracțiunilor granulometrice, indiferent de conținutul de acid azotic liber. Comparînd probele 2—4 din tabelul 1, care conțin ionul SO_4^{2-} în aceeași proporție (0,46—0,55%), se poate observa că, odată cu creșterea acidității libere, efectul ionului SO_4^{2-} se diminuează semnificativ la toate fracțiunile granulometrice și, în special, la fracțiunile mici.

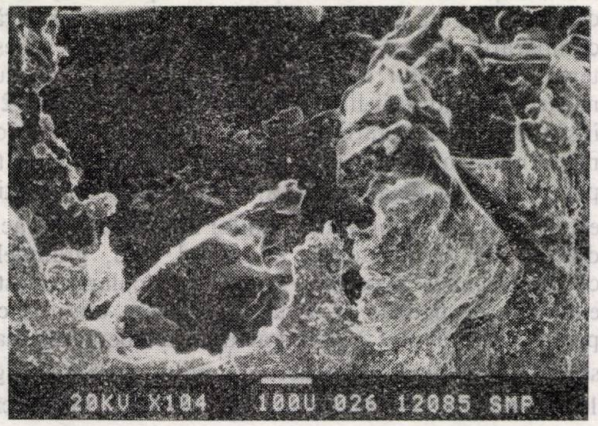


Fig. 1. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu conţinînd 0,028% HNO_3 liber (proba 5, tabelul 2).

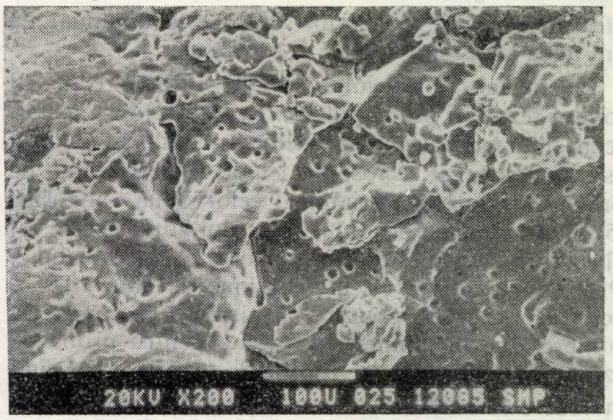


Fig. 2. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu conţinînd 0,028% HNO_3 liber (proba 5, tabelul 2).

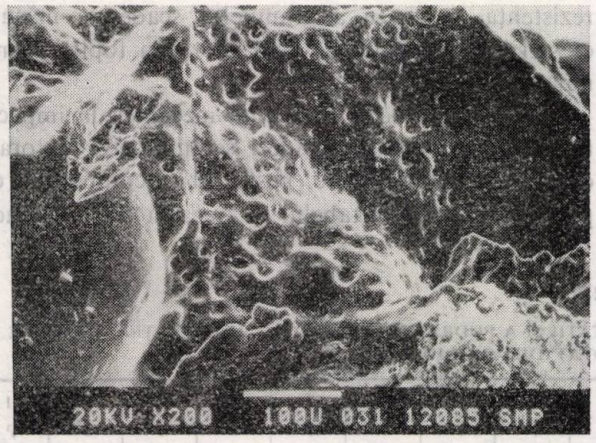


Fig. 3. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu conţinînd 0,87% HNO_3 liber (proba 11, tabelul 2).

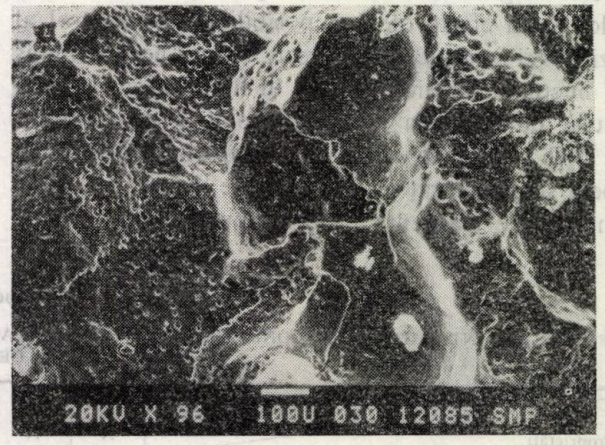


Fig. 4. Secţiunea (fractura) granulei de azotat de amoniu conţinînd 0,87% HNO_3 liber (proba 11, tabelul 2).

Cristalizarea unei faze metastabile în prezenţa ionului SO_4^{2-} [4, 5] explică stabilitatea mecanică a granulei în urma reducerii vitezei şi a numărului de transformări NH_4NO_3 III $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 IV în cursul răcirii, ambalării şi depozitării îngrăşămîntului, însă efectul ar trebui să fie acelaşi pentru orice fracţiune granulometrică. Faptul că rezistenţa granulelor din fracţiunile granulometric superioare este afectată într-o proporţie mai mare decît cea a fracţiunilor inferioare este o dovadă a modificării coeficientului de contracţie al topiturii în timpul solidificării. Dimpotrivă, aciditatea liberă modifică rezistenţa contactelor intercristaline în granulă şi efectul este mai pronunţat la granulele de dimensiuni mici, unde tensiunile intercristaline sînt mai mari. Acest din urmă aspect este ilustrat şi de variaţia rezistenţei mecanice la impact în funcţie de dimensiunile granulelor. Abaterea relativ mare a valorilor măsurate pentru proba 4 se datorează, în cea mai mare parte, umidităţii reduse.

Pudrarea granulelor determină izolarea şi protecţia suprafeţei granulei, pe de o parte, iar pe de altă parte, contribuie la neutralizarea acidităţii libere a azotatului de amoniu. Din tabelul 1, se observă că toate probele pudrate (probele 5—7) au o aciditate liberă redusă sau, dimpotrivă, sînt alcaline. Creşterile rezistenţei la compresiune datorate prezenţei ionului SO_4^{2-} sînt evidenţiate de compararea probelor 6 şi 7 cu proba 5. De asemenea, se poate observa că probele alcaline au cea mai mare rezistenţă la compresiune, iar dublarea alcalinităţii probelor conţinînd ionii SO_4^{2-} (probele 6 şi 7) determină creşteri semnificative ale valorilor măsurate. Pudrarea şi alcalinizarea au un efect minor asupra rezistenţei mecanice la impact. Totuşi, descreşterile minore observate experimental pot fi atribuite micşorării rezistenţei contactelor intercristaline în granulă. Conform datelor prezentate în tabelul 1, capacitatea de aglomerare şi distribuţia granulometrică nu sînt afectate nici de prezenţa ionului SO_4^{2-} şi nici de *p*H-ul probelor.

Din cele prezentate rezultă că granulele de azotat de amoniu condiţionat cu sulfat de amoniu au o rezistenţă mecanică la compresiune mai ridicată

decît cea a granulelor de azotat de amoniu pur, iar efectul favorabil al ionilor SO_4^{2-} este diminuat de creşterea acidităţii libere a produsului.

Efectul însumat al ionilor SO_4^{2-} şi PO_4^{3-} (sau al ionilor rezultaţi prin condensarea *o*-fosfaţilor) asupra rezistenţei mecanice a granulelor de azotat de amoniu este cunoscut şi a fost evidenţiat experimental pe probe cu conţinut variabil al celor două adaosuri [5]. Suprapunerea efectului celor doi aditivi peste cel al acidităţii libere este sugerată de datele din tabelul 2. Probele nepudrate cu un conţinut de 0,46—0,95% acid azotic liber prezzntă rezistenţe mecanice la compresiune în limitele observate pentru proba de azotat de amoniu pur (proba 1, tabelul 1). Avînd în vedere că aciditatea liberă a probelor cu conţinut de ioni SO_4^{2-} şi PO_4^{3-} este de 10—17, ori mai mare decît cea a probelor de azotat de amoniu pur, rezultă că influenţa celor doi factori se compensează reciproc. Deşi mecanismele de acţiune asupra consolidării cristalelor în granule sînt diferite principial, însumarea celor două efecte oferă o posibilitate de control al rezistenţei mecanice. Mai precis, efectul negativ indus de fluctuaţia acidităţii libere în limite largi poate fi anulat de creşterea corespunzătoare a conţinutului de P_2O_5. Acest aspect al corelaţiei dintre aciditatea liberă şi concentraţia aditivilor este ilustrat mai convingător de rezistenţa probelor pudrate (tabelul 2). Rezistenţa mecanică la compresiune a probei 5, avînd cea mai scăzută aciditate liberă, este net superioară, comparativ cu cea a celorlalte probe pudrate. Creşterea conţinutului de P_2O_5 anulează parţial efectul negativ al acidităţii libere (probele 6—10, tabelul 2), însă creşterea acidităţii peste 0,8—0,9% duce la micşorarea rezistenţei mecanice pînă la valorile măsurate pentru probele de azotat de amoniu pur. Semnificativ este faptul că, în prezenţa ionilor SO_4^{2-} şi PO_4^{3-}, aciditatea liberă afectează, în primul rînd, granulele cu dimensiunea maximă. Această particularitate este explicată de figurile 1—4, unde se poate observa că proba 5 din tabelul 2, avînd aciditatea liberă cea mai scăzută, prezintă o structură puţin poroasă (fig. 1 şi 2) comparativ cu proba 11, tabelul 2, unde aciditatea liberă induce creşterea volumului de pori (fig. 3 şi 4). Rezultă că, în cazul acestui grup de probe, reducerea coeficientului de contracţie determinată de prezenţa aditivilor este anulată de creşterea porozităţii induse de aciditatea liberă şi, ca urmare, rezistenţa mecanică a granulelor scade pe măsura creşterii conţinutului de acid azotic în topitura granulată.

În ceea ce priveşte rezistenţa mecanică la impact, tabelul 2 evidenţiază scăderi semnificative datorate creşterii acidităţii libere, peste 0,1% (comparativ cu probele analizate în tabelul 1). Aceasta este o dovadă

Tabelul 2

INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE IONI SULFAT ŞI FOSFAT, A ACIDITĂŢII ŞI A PUDRANTULUI ASUPRA REZISTENŢEI MECANICE A GRANULELOR DE AZOTAT DE AMONIU

Proprietăţi \ Numărul probei		1 N	2 N	3 N	4 N	5 N	6 N	7 N	8 P	9 P	10 P	11 P
Aciditatea, % HNO_3		0,46	0,50	0,53	0,95	0,028	0,45	0,45	0,47	0,51	0,64	1,87
Concentraţia ionului SO_4^{2-}, %		0,55	0,56	0,60	0,55	0,50	0,50	0,50	0,70	0,46	0,60	0,65
Concentraţia, P_2O_5, %		0,60	0,73	0,60	1,02	0,40	0,60	0,70	0,80	0,74	0,90	1,20
Conţinutul de apă, %		0,24	0,27	0,24	0,26	0,37	0,35	0,29	0,32	0,28	0,29	0,30
Granulaţia, %	2,5—3,15 mm	4,8	7,2	4,0	4,0	6,6	6,0	6,0	4,4	7,0	6,0	8,0
	2,0—2,5 mm	48	50,6	42	51	50,4	53,2	50,4	45	41,6	48	44
	1,6—2,0 mm	15,4	15,6	14	12	13,4	14	14	14	13	13	15
	sub 1,6 mm	31,8	26,6	40	33	29,6	26,8	29,6	36,6	38,4	33	33
Rezistenţa mecanică la impact, %	2,5—3,15 mm	94	96	96,4	96,5	98	98,5	98	98	98	98	98,5
	2,0—2,5 mm	93	97	99	98	98	98,1	98,5	99	98,5	98,5	98,5
	1,6—2,0 mm	94	96	98	97	97	98	98	97	98	98	98
Rezistenţa mecanică la compresiune, kgf/granulă	2,5—3,15 mm	0,575	—	—	—	0,63	0,405	0,365	0,485	—	—	0,330
	2,0—2,5 mm	0,265	0,207	0,242	0,255	0,792	0,362	0,520	0,542	0,570	0,560	0,365
	1,6—2,0 mm	0,190	0,220	0,312	0,307	0,552	0,275	0,385	0,355	0,467	0,530	0,457

Obs.: N = nepudrat; P = pudrat cu 2—2,5% diatomită.

în plus că aciditatea liberă acţionează la nivelul contactelor între cristale, slăbind aderenţa cristalelor asamblate în granulă. Totuşi, prezenţa ionilor PO_4^{3-} limitează efectul negativ indus de acidul azotic liber. În consecinţă, stabilitatea la impact a granulelor din fracţiunile granulometrice inferioare este apropiată de cea a celorlalte fracţiuni.

Comparînd datele din tabelul 2 cu cele din tabelul 1, rezultă că efectul creşterii acidităţii libere pînă la 0,5—0,9% asupra rezistenţei mecanice la impact nu mai poate fi compensat de aditivii de condiţionare (SO_4^{2-} şi PO_4^{3-}), sau de agenţii de pudrare (dolomitul).

Concluzii

A fost evidenţiat efectul acidităţii libere asupra rezistenţei mecanice a granulelor de azotat de amoniu în prezenţa aditivilor solubili în topitură — sulfatul de amoniu şi ortofosfaţii, respectiv, polifosfaţii de amoniu.

Pe baza datelor privind rezistenţa mecanică la compresiune şi la impact, s-au propus două mecanisme distincte de acţiune a acidului azotic liber asupra rezistenţei mecanice a probelor condiţionate cu un aditiv, respectiv, cu doi aditivi, cu sau fără pudrarea granulelor.

S-a stabilit că influenţa negativă a fluctuaţiilor acidităţii libere a topirii poate fi compensată de mărirea conţinutului de ioni SO_4^{2-} şi PO_4^{3-}.

Bibliografie

1. FILIPESCU, L., „Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate", M.I.Ch., Bucureşti, 1986, v. 2, p. 105.
2. OLEVSKII, V. M., Tekhnologia ammiachnoi selitry, Khimia, Moskva, 1978.
3. KAZAKOVA, E. A., Granulirovanie i Oklajdenie Azotsoderjascikh Udobrenii, Khimia, Moskva, 1980.
4. FILIPESCU, L., FĂTU, D., MOCIOI, M., COSEAC, T. şi SEGAL, E., Thermochimica Acta, 97, 1986,, p. 229.
5. FILIPESCU, L., DOCA, I., LUCA, N., ZAHARIA, A., BECHERESCU, C., BRAŞOVEANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 5, 1986, p. 287.

Intrat în redacţie: 27.III.1986

Urmare de la articolul O. COSTIŞOR V. ELIU-CEAUŞESCU şi M. BREZEANU; Combinaţii heteropolinucleare . . . de la p. 1064

Bibliografie

1. DIXON, W. T., şi NORMAN, R. O. C., Nature, **196**, 1962, p. 891.
2. EVANS, M. G. şi URI, N., Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 225.
3. TAUBE H. şi MEYERS H., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2 103.
4. KNOBLOWITZ, M. şi MORROW, J. I., Inorg. Chem., **15**, 1976. p. 1 674.
5. CAHILL, A. E. şi TAUBE, H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. p. 2 312.
6. BROOK, H. şi SICILIO, F., Inorg. Chem., **10**, 1971, p. 2 532.
7. ARAI, Y. şi ITO, M. Kitami, Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku **11**, 1979, p. 113; Chem. Abstr., **92**, 1981, p. 117140m.
8. BURMAKINA, V. L. şi LEZINA, G. G., Ukr. Kkim. Zh., **47**, 1981, p. 1 097.
9. SUCHEV, A. YA. şi ISAK, V. G., Zh. Fiz. Khim., **47**, 1973, p. 224,
10. HABER, F. şi WEISS I., Naturwissenschaften, **20**, 1932, p. 948.
11. CSAVJI, L. şi SCHEIDER, J., A. Kémiai Ujab Eredményei, **14**, 1973, p. 7.
12. CONNOR J. A. şi EBSWORTH, E. A. V., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **6**, 1964, p. 279.
13. BRINTZINGER, H. şi ERLENMEYER, H., Helv. Chim. Acta, **48** 1965, p. 826.
14. SAMUNI, A., MEISEL, D., GZAPSKI, G., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, p. 1 273.
15. BAXENDALE, J. H., Advan. Catalysis, **4**, 1952, p. 31.
16. ISAK, V. G. şi KIRIENKO, A. A., Izv. Akad. Nauk Mold. S.S.R., Ser. Biol. Khim., **4**, 1981, p. 41.
17. SIEGEL, H. şi MULLER, U., Helv. Chim. Acta, **49**, 1966, p. 671.
18. SIEGEL, H. şi ERLENMEYER, H, Helv. Chim. Acta, **49**, 1966, p. 1 266.
19. KADEN, T. şi SIEGEL, H., Helv. Chim. Acta, **51**, 1968, p. 947.
20. LANGENBACH, W., Chem. Ber., **91**, 1959, p. 2 066.
21. SCHUBERT, J, SHARMA, V. S. şi WHITE, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 4 476.
22. PECHT, I. şi ANABAR, M., J. Chem. Soc. A. 1968, p. 1 902
23. WANG, J. H., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 175.
24. JARNAGIN, R. C., WANG., J. H., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6 477.
25. KREMER, M. L., Trans. Faraday Soc. A., **58**, 1962, p. 702.
26. CHUN, H. L., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 5 278.
27. VOROBEVA, T. T., VERVINICOV, I. M. şi SOZLOV, I. I., Zh. Fiz, Khim., **49**, 1975, p. 2 008.
28. VERVINICOV, V. M., Zh. Fiz. Khim., **47**, 1973, p. 1 879.
29. GORBUNOVA, N. V., PURMAL, A. P. şi SKURLATOV, I. I., Zh. Fiz. Khim., **49**, 1975, p. 1 995.
30. DAVIES, G., HIGGINS, R. şi LOOSE, D. J., Inorg. Chem., **15**, 1976, p. 701.
31. ERDEY, L., Magyar Tud. Akad. Kemiai Oszt. Közl., **2**, 1952, p. 439.
32. RABANI, J., NIELSEN, S. O., J. Phys. Chem., **73**, 1969, p. 3 736.
33. RABANI, J., KLUG-ROTH, D., şi LILIE, J., J. Phys. Chem., **77**, 1973, p. 1 1169.
34. CZAPSKI, G, şi DORFMAN, L. M., J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 1 146.
35. SAMUNI, A., J. Phys. Chem., **76**, 1972, p. 2 207.
36. Y. LURIE, „Aide mémoire de chimie analytique", Ed. III, Moscow, p. 293.
37. BREZEANU, M. COSTIŞOR, O., ELIU-CEAUŞESCU, V. şi CĂDARIU, T., Brevet R.S.R., nr. 87682, 1985.
38. SUCHEV, A. YA. şi TIGINIANU, YA. D., Zh. Fiz. Khim., **42**, 1968, p. 1 124.
39. SUCHEV, A YA. şi ISAK, V. G., Zh. Fiz. Khim., **47**, 1973, p. 244.

Intrat în redacţie: 10.I.1986

STELIAN DUMITRESCU
ŞERBAN AGACHI
FRANCISC HIDI

Interacţiunea sistemelor de reglare ale unui agregat de pile de combustie metanol/apă oxigenată

C.Z.: 621.352.6

Se studiază stabilirea interacţiunii sistemelor de reglare automată ale unui agregat de pile de combustie şi a posibilităţilor de decuplare. Studiul interacţiunii s-a făcut cu ajutorul matricei amplificărilor relative. Termenii matricei au fost calculaţi cu ajutorul modelului matematic întocmit pe baza ecuaţiilor cinetice, de transfer, de bilanţ de masă şi energie.

The paper deals with the problems of interaction between a fuel cell aggregate control loops and their decoupling. The study of interaction was done by means of relative gain matrix. The terms of the matrix were calculated by means of a mathematical model based on kinetic transfer equations, mass and heat balances.

Изучаются взаимодействие систем автоматической регулировки агрегата топливных элементов и возможности разъединения. Изучение взаимодействия проводилось с помощью матрицы относительных усилений. Члены матрицы вычислялись с помощью математической модели, разработанной на основе кинетических уравнений и уравнений передачи и баланса массы и энергии.

În două articole anterioare [1, 2] a fost descrisă funcţionarea unui agregat de pile de combustie, în regim dinamic şi staţionar. Funcţionarea pilei depinde de concentraţia combustibilului, conform legii lui Faraday [3];

$$I = z_c \mathcal{F} K_c \gamma_c C_{\text{med},c} \quad (1)$$

unde:

I este curentul format pe electrod, prin consumarea combustibilului ajuns la suprafaţa sa, A;
z_c — numărul de electroni asociat oxidării unei molecule de combustibil;
$\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday, A.s;
K_c — coeficientul de transfer de masă al combustibilului către electrod, m/s
γ_c — densitatea adimensională de curent ($\approx 0{,}75$);
$C_{\text{med},c}$ — concentraţia de combustibil, kmol/m³.

Desigur, funcţionarea pilei depinde şi de concentraţia oxidantului (molecula de oxidant se reduce la catod simultan cu oxidarea combustibilului la anod), însă, dat fiind că electrodul „mai lent" impune funcţionarea (numărul de electroni cedaţi la catod în circuitul exterior, tebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptaţi de anod), cei doi curenţi, catodic şi anodic, trebuie să fie egali respectiv:

$$z_c \mathcal{F} K_c \gamma_c C_c = z_a \mathcal{F} K_a \gamma_a C_a \quad (2)$$

De aici, rezultă raportul de concentraţii ce trebuie menţinut în cele două compartimente ale pilei [3]:

$$\frac{C_c}{C_a} = \frac{z_a K_a \gamma_a}{z_c K_c \gamma_c} \quad (3)$$

Întrucît coeficientul de transfer de masă [1]:

$$K_c = 0{,}022\, \text{Re}^{0{,}875}\, \text{Sc}^{0{,}25} \frac{D}{d_e} \quad (4)$$

se exprimă cu ajutorul criteriilor Reynolds şi Schmidt (D este coeficientul de difuziune al combustibilului în electrolit, iar d_e — diametrul echivalent de curgere), rezultă că producerea curentului este dictată şi de debitul de electrolit. Pentru o pilă de combustie de 10 kW, variaţii de debit între $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ şi $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ m³/s duc la variaţii de curent între 10 şi 36 A [2].

Modul în care temperatura influenţează reacţia şi transferul de masă a fost descris în [2], precizîndu-se influenţa acestui parametru atît asupra activităţii catalitice, cît şi asupra transferului de masă:

$$D = 7{,}4 \cdot 10^{-14} (\beta M)^{0{,}5} \cdot T / \eta V^{0{,}6} \quad (5)$$

unde:

D este coeficientul de difuziune al combustibilului în electrolit, m²/s;

Prof. dr. ing. STELIAN DUMITRESCU, Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti
Dr. ing. ŞERBAN AGACHI şi ing. FRANCISC HIDI, Universitatea din Cluj-Napoca.

β — parametru ce ține seama de gradul de asociere a moleculelor; pentru metanol, $\beta = 1{,}9$
M — masa moleculară a speciei care difuzează, kg/kmol;
T — temperatura, K;
η — viscozitatea solventului, în Pa·s;
V — volumul molar al substanței care difuzează, m^3/kmol.

Ca urmare, atît la anod, cît și la catod, trebuie reglați următorii parametri: debit, concentrație și temperatură.

Sistemele de reglare a căror interacțiune este studiată sînt din zona anodică a pilei de combustie: sistemul de reglare a concentrației de metanol în electrolit, sistemul de reglare a debitului de electrolit, sistemul

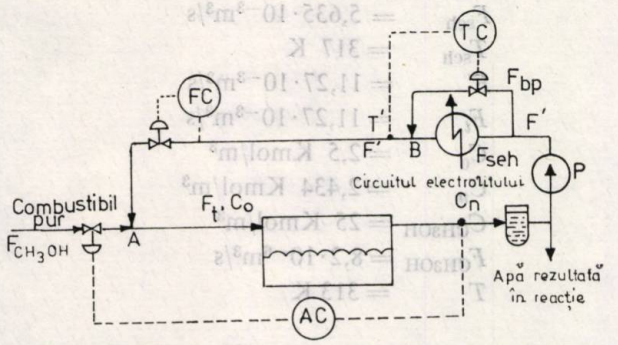


Fig. 1. Sistemele de reglare ale bateriei de pile de combustie.

de reglare a temperaturii electrolitului (fig. 1). Mărimile reglate în cele trei bucle sînt:

C_n — concentrația de combustibil la ieșirea din pile, kmol/m^3;
F_t — debitul total de electrolit, m^3/s;
T — temperatura electrolitului în circuitul exterior pilei, K.

Mărimile de execuție sînt:

F_{CH_3OH} — debitul de metanol, m^3/s;
F' — debitul ce circulă în exteriorul pilei, m^3/s;
F_{bp} — debitul de by-pass al schimbătorului de căldură, m^3/s;

Cu F_t s-a notat debitul de electrolit și combustibil cu care se alimentează pila.

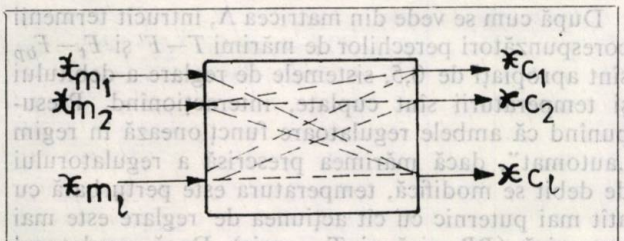


Fig. 2. Mărimile de intrare și ieșire ale unui proces.

Orice proces este constituit dintr-un bloc cu un număr de mărimi de intrare (de execuție sau perturbatoare) și un număr de mărimi de ieșire (reglate) (fig. 2). Interacțiunea mărimilor de ieșire cu cele de intrare se poate pune în evidență prin matricea amplificărilor relative [4]:

$$\begin{array}{c|cccc} & x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mk} \\ \hline x_{ca} & \lambda_{11} & \lambda_{12} & \cdots & \lambda_{1k} \\ x_{c2} & \lambda_{21} & \lambda_{22} & \cdots & \lambda_{2k} \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{c1} & \lambda_{l1} & \lambda_{l2} & \cdots & \lambda_{lk} \end{array}$$

unde:

$$\lambda_{ij} = \left.\frac{\partial x_{ci}}{\partial x_{mj}}\right|_{x_m = \mathrm{ct}} \Big/ \left.\frac{\partial x_{ci}}{\partial x_{mj}}\right|_{x_c = \mathrm{ct}} \qquad (6)$$

Obținerea matricei de interacțiune Λ^l se realizează [4] pornind de la matricea amplificărilor în buclă deschisă (co.espunzătoare raportului $\partial x_{ci}/\partial x_{mj}|_{x_m = \mathrm{ct}}$)

$$A = \begin{array}{c|cccc} & x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mk} \\ \hline x_{c1} & a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1k} \\ x_{c2} & a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2k} \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{c1} & a_{l1} & a_{l2} & \cdots & a_{lk} \end{array}$$

și este:

$$\Lambda = \frac{1}{d}\begin{bmatrix} A_{11}\cdot a_{11} & A_{12}\cdot a_{12} & \cdots & A_{1k}\cdot a_{1k} \\ A_{21}\cdot a_{21} & A_{22}\cdot a_{22} & \cdots & A_{2k}\cdot a_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{l1}\cdot a_{l2} & A_{l2}\cdot a_{l2} & \cdots & A_{1k}\cdot a_{1k} \end{bmatrix}$$

unde A_{ij} reprezintă complemenții algebrici ai termenilor matricei A, iar d, determinantul matricei.

Pentru cazul particular tratat în articol, matricea A conține amplificările în buclă deschisă pentru următoarele mărimi de execuție și reglate:

Mărimi de execuție:	Mărimi reglate:
F_{CH_3OH}	C_n
F'	F_t
F_{bp}	T

Pentru obținerea amplificărilor relative, este necesară deducerea unui model matematic în regim staționar, care să exprime corelațiile între mărimile indicate anterior.

Modelul matematic al procesului ce se desfășoară în zona catodică

Ecuația de bilanț de materiale pentru un element de volum al pilei în regim staționar este [1]:

$$\frac{1}{\tau}(C_{i-1} - C_i) - K_{med}\,\gamma \cdot C_{i-1} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \qquad (7)$$

a cărei formă particulară pentru regimul staționar este:

$$\frac{1}{\tau}(C_{i-1} - C_i) - K_{med}\,\gamma\, C_{i-1} = 0 \qquad (7')$$

unde:

K_{med} este exprimat prin relația (4);

τ — timpul de staționare într-un element de volum al pilei.

Trebuie precizat faptul că în relația (7) apare coeficientul de transfer de masă și nu constanta de viteză de reacție, deoarece procesul este controlat de difuziune.

Cum pentru soluția de metanol în soluție de hidroxid de sodiu dependența viscozității de temperatură este liniară:

$$\eta = (12{,}6 - 0{,}03\ T)\cdot 10^{-3}, \tag{8}$$

coeficientul de transfer de masă:

$$K_{med} = 3{,}28\cdot 10^{-9}\ \frac{T^{0,75}}{[10^{-3}\cdot(12{,}6 - 0{,}03\ T)]^{1,375}} \tag{9}$$

Din ecuația generală (6'), se obțin relațiile de recurență între C_{i-1} și C_i:

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0(1 - K_{med}\,\gamma\,\tau) \\ C_2 &= C_1(1 - K_{med}\,\gamma\,\tau) = C_0(1 - K_{med}\,\gamma\,\tau)^2 \\ &\vdots \\ C_n &= C_{n-1}(1 - K_{med}\,\gamma\,\tau) = C_0(1 - K_{med}\,\gamma\,\tau)^n \end{aligned} \tag{10}$$

unde n este numărul de elemente de volum în care s-a împărțit pila ($n = 30$).

Din (9) și (10), rezultă relația (11):

$$C_n = C_0\left\{1 - 3{,}28\cdot 10^{-9}\ \frac{T^{0,75}}{(12{,}6 - 0{,}03\ T)\cdot 10^{-3}\cdot 1{,}375}\right\}^{30} \tag{11}$$

Bilanțul termic în punctul B (fig. 1) este exprimat prin relația:

$$F_{bp}\,c_{pbp}\,T_{bp} + F_{sch}\,c_{p\,sch}\,T_{sch} = F'c_p\,T \tag{12}$$

unde:

F_{bp}, F_{sch}, F' reprezintă debitele de by-pass, de trecere prin schimbător și total;

T_{bp}, T_{sch}, T — temperaturile fluxului de by-pass, de trecere prin schimbător și ale fluxului total;

c_{pbp}, $c_{p\,sch}$, c_p — căldurile specifice ale fluxurilor menționate (aproximativ egale).

Relația (12) se modifică deci, devenind:

$$F_{bp}\,T_{bp} + F_{sch}\,T_{sch} = F'T, \tag{13}$$

relație care, împreună cu cea de bilanț de materiale pe combustibil, scrisă în punctul A (fig. 1):

$$F_t\cdot C_0 = F'\cdot C_n + F_{CH_3OH}\cdot C_{CH_3OH} \tag{14}$$

permite determinarea dependenței între mărimea de ieșire a sistemului de reglare a concentrației (C_n) și de toate mărimile de execuție (F_{bp}, F', F_{CH_3OH}):

$$C_n = \frac{\frac{F_{CH_3OH}}{F_t}\cdot C_{CH_3OH}\cdot X}{1 - \frac{F'}{F_t}\cdot X} \tag{15}$$

unde:

$$X = \left\{1 - 3{,}28\cdot 10^{-9}\cdot \frac{\left(\frac{F_{bp}\,T_{bp} + F_{sch}\,T_{sch}}{F'}\right)^{0,75}\cdot \gamma\,\tau}{\left[\left(12{,}6 - 0{,}03\ \frac{F_{bp}\,T_{bp} + F_{sch}\,T_{sch}}{F'}\right)10^{-3}\right]^{1,375}}\right\}^{30}$$

Din [1], datele la care s-a proiectat agregatul sînt:

$F_{bp} = 5{,}635\cdot 10^{-3}\ m^3/s$

$T_{bp} = 309\ K$

$F_{sch} = 5{,}635\cdot 10^{-3}\ m^3/s$

$T_{sch} = 317\ K$

$F' = 11{,}27\cdot 10^{-3}\ m^3/s$

$F_t = 11{,}27\cdot 10^{-3}\ m^3/s$

$C_0 = 2{,}5\ Kmol/m^3$

$C_n = 2{,}434\ Kmol/m^3$

$C_{CH_3OH} = 25\ Kmol/m^3$

$F_{CH_3OH} = 8{,}2\cdot 10^{-6}\ m^3/s$

$T = 313\ K$

Studiul interacțiunii sistemelor de reglare a parametrilor agregatului de pile de combustie

Prin calculul amplificărilor în buclă deschisă:

$$\left.\frac{\partial C_n}{\partial F_{CH_3OH}}\right|_{F',F_{bp}};\ \left.\frac{\partial C_n}{\partial F'}\right|_{F_{CH_3OH},F_{bp}};\ \ldots;\ \left.\frac{\partial T}{\partial F_{bp}}\right|_{F_{CH_3OH},F'},$$

din relațiile (13), (14) și (15), se obțin matricele:

$$A = \begin{bmatrix} 27 & -27{,}7 & 27{,}4 \\ -2{,}22 & -0{,}22 & -1{,}81\cdot 10^{-2} \\ 0 & 0{,}97 & 0{,}9 \end{bmatrix}$$

și:

$$\Lambda = \begin{array}{c} \begin{matrix} F_{CH_3OH} & F' & F_{bp} \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0{,}044 & 0{,}46 & 0{,}49 \\ 1 & 0{,}044 & -3{,}99\cdot 10^{-4} \\ -7{,}2\cdot 10^{-3} & 0{,}496 & 0{,}51 \end{bmatrix} \end{array} \begin{matrix} T \\ C_n \\ F_t \end{matrix}$$

După cum se vede din matricea Λ, întrucît termenii corespunzători perechilor de mărimi $T-F'$ și F_t-F_{bp} sînt apropiați de 0,5, sistemele de reglare a debitului și temperaturii sînt cuplate, interacționînd. Presupunînd că ambele regulatoare funcționează în regim „automat", dacă mărimea prescrisă a regulatorului de debit se modifică, temperatura este perturbată cu atît mai puternic cu cît acțiunea de reglare este mai puternică (BP mică și T_i — mic). Dacă regulatorul de temperatură are o acțiune de reglare slabă, în cazul perturbației debitului, temperatura este perturbată și ea, aproape ca în cazul unui sistem de reglare deschis. Abaterea de temperatură este corectată în măsura în care regulatorul deplasează lent ventilul de reglare a debitului de by-pass (F_{bp}). La rîndul ei, variația lentă a lui F_{bp} provoacă o ușoară modificare

a mărimii F'. Dacă viteza de modificare a lui F_{bp} este mică, iar timpul de integrare a buclei de reglare a debitului este mic, debitul va fi menținut foarte aproape de valoarea prescrisă. Dacă regulatorul de temperatură ar fi acordat pentru o acțiune de reglare puternică, acordarea fiind afectuată cu regulatorul de debit pe poziția „comandă manuală", ambele bucle de reglare vor lucra la limita de instabilitate, atunci cînd vor fi puse pe poziția „comandă automată". Problema stabilității sistemului poate fi rezolvată, în situația aceasta, prin dublarea benzii de proporționalitate pentru fiecare dintre regulatoare.

O analiză a comportării sistemelor de reglare discutate arată că raportul perioadelor lor de oscilație este $T_{osc\,F}/T_{osc\,T} = 0{,}25$; întrucît perioadele de oscilație sînt apropiate, cuplarea este posibilă, dar nu atît de puternică încît să solicite un sistem de reglare multivariabil.

Concluzii

Analiza interdependeței buclelor de reglare s-a făcut cu ajutorul matricelor de interacțiune. Amplificările relative ce constituie termenii matricei au fost calculate pe baza unui model matematic de comportare în regim staționar. Dintre cele trei bucle de reglare analizate s-a constatat că numai două sînt cuplate (cea de reglare a debitului și cea de reglare a temperaturii), ele avînd perioade de oscilație apropiate. Întrucît frecvențele de oscilație ale celor două bucle de reglare stau în raport 4:1, decuplarea poate fi rezolvată prin dublarea benzilor de proporționalitate.

Bibliografie

1. ONICIU, L., AGACHI, S. și FISCHER, L., Dimensionarea tehnologică a unei baterii de pile de combustie metanol — apă oxigenată de putere 10 kW, Rev. Chim., (București), 38, nr. 1, 1987, p.
2. DUMITRESCU, S., ONICIU, L., și AGACHI, S., Studiul funcționării în regim dinamic al unei baterii de pile de combustie de 10 kW și al automatizării aferente, Rev. Chim. (București), 37, nr. 7, 1986, p. 626.
3. AGACHI, S., Modelarea matematică și automatizarea proceselor din pilele de combustie cu produse petroliere și petrochimice, Teză de doctorat, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești, 1984.
4. SHINSKEY, G., „Practica sistemelor de reglare automată", Ed. Tehnică, București, 1969.

Intrat în redacție: 13.XII.1984

recenzii

* * * **Euroanalysis V — „Reviews on Analytical Chemistry**, Euroanalysis V" — Revizii de chimie analitică, Editor A. Hulanicki, Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1986, 185 pag.

Cartea prezintă lucrările plenare ale celei de a V-a Conferințe Europene de Chimie Analitică — Euroanalysis V — ce a avut loc la Cracovia (Polonia) între 26—31 august 1984.
În lucrare se prezintă aspectele actuale ale chimiei analitice europene și cele mai importante rezultate aplicative din diverse domenii de cercetare.
La Euroanalysis V au participat peste 600 de oameni de știință și cercetători, fiind prezentate peste 400 de comunicări științifice.
Cartea conține două conferințe „de deschidere" aparținînd profesorilor L. Gorski („Istoria chimiei analitice în Polonia") și A. Hulanicki („Chimia analitică în știință și societate") foarte interesante prin conținut și mod de prezentare. „Analiza potențiometrică de stripping în flux (autor prof. D. Jagner de la Universitatea din Lund) constituie unul din capitolele importante ale cărții. Autorul, cu vastă experiență în acest domeniu, prezintă principiul metodei, modul de operare, precum și bazele determinărilor analitice cantitative. Cele cîteva aplicații (determinarea Pb în prezența Sn, determinarea Pb și Cd în sînge) vin să completeze o lucrare bine sistematizată și utilă multor chimiști.
Lucrarea „Stocarea probelor din mediul înconjurător—relația noastră cu viitorul" (autori H. W. Nürnberg, M. Steppler și H. W. Dürbeck, R.F.G.) explică principalele aspecte privind stocarea a peste 30 de tipuri de probe, de origine umană sau din mediul înconjurător, colectate bianual în vederea identificării și determinării. Sînt prezentate, în detaliu aspectele legate de construirea băncii de date de pe lîngă Institutul de Chimie Fizică Aplicată din Juelich, precum și metodele de analiză îmbunătățite și adaptate pentru determinarea unor metale (Pb, Cd, Hg, As, Ni și Co), compuși organometalici cu Hg și As, precum și materiale organice, ca steroizi anabolici și hidrocarburi aromatice policiclice.
Cercetătorii Yu. A. Surkov și Yu. I. Belyayev de la Institutul de Geochimie și Chimie Analitică „V. I. Vernadsky" de pe lîngă Academia de Științe a U.R.S.S., prezintă în lucrarea „Analiza chimică a materialului extraterestru", într-un mod original și deosebit de interesant, metodele analitice *in situ* folosite pentru analiza probelor din sistemul solar, precum și tehnicile de laborator utilizate în analiza solului lunar. Cîteva rezultate obținute în vederea elucidării compoziției chimice a lunii și altor planete sînt prezentate pe scurt și sînt rugiros interpretate.
„Sisteme computerizate pentru laborator: aspecte actuale și tendințe" este titlul lucrării lui E. Ziegler (R.F.G.) prezentată în cadrul unei conferințe plenare. Se discută rolul și clasificarea sistemelor de laborator computerizate în stadiul actual al chimiei analitice; o atenție deosebită este acordată impactului microprocesoarelor asupra arhitecturii generale a sistemelor.
Cartea, în a doua parte, prezintă șapte așa-numite „keynote lectures" prezentate la Euroanalysis V de bine-cunoscuți specialiști ai domeniilor respective:
— „Metode analitice combinate, pentru măsurarea directă a probelor ecologice. Aplicații la modificările temporare în concentrațiile fierului, sulfului și constituenți organici dintr-un lac productiv" (J. Buffle, O. Zali, J. Zumstein și R. de Vitre — Elveția);
— „Spectroscopia optogalvanică aplicată la analiza de urme" (P. Camus—Franța);
— „Analiza în flux continuu între necesități tehnologice și posibilități analitice" (K. Doerffel — R.D.G.);
— „Analiza calitativă computerizată a materialelor organice" (Z. Hippe — Polonia);
— „Proba de analiză în analiza de suprafață și urme" (R. Kellner — Austria);
— „Cîteva aspecte privind analiza continuă a proceselor industriale" (W. E. van der Linden — Olanda);
— „Analiza chimică și cercetarea atmosferică" (G. Mouvier — Franța).
Fiecare capitol al cărții sau lucrare plenară prezentată în cadrul Conferinței conțin o bibliografie recentă și adecvată.
Cartea, se recomandă tuturor chimiștilor analiști și celor implicați în procesele de control analitic, se încheie cu un util index pe subiecte.

MARIANA IONESCU

COSTICĂ STRĂTULĂ
SPIRIDON LATTAS

Stabilirea unor relații de echilibru pentru sistemul CO_2—H_2S—soluții apoase de monoetanolamină

C.Z.: 541.123.3.

Lucrarea prezintă un model de calcul al datelor de echilibru în sistemul H_2S—CO_2—soluție de monoetanolamină (MEA) pentru diferite temperaturi și concentrații. Modelul se bazează pe datele extrase din nomogramele prezentate de Chen și Ng și permite calculul datelor de echilibru cu precizie sporită, putînd fi ușor implementat pe calculator în vederea calculului coloanelor de absorbție și desorbție a CO_2 și H_2S, întrucît necesită un timp de calcul redus.

This paper presents a calculation model for the equilibrium data in the H_2S—CO_2-monoethanolamine (MEA) system for various temperatures and concentrations. The model is based on the data in the nomograms of Chen and Ng and makes possible the calculation of highly accurate equilibrium data. The model is easily applied to a computer for the calculation of the CO_2 and H_2S absorption and desorption column because it needs a short calculation time.

В работе представлена модель расчета равновесных данных в системе H_2S—CO_2-раствор моноэтаноламина (МЭА) при различных температурах и концентрациях. Модель основана на данных, получаемых из номограмм Чен и Нг и позволяет рассчитывать равновесные данные с повышенной точностью. Она может быть легко введена в калькулятор для расчета колонн абсорбции и десорбции CO_2 и H_2S, так как требует сокращенного времени расчета.

Gazele naturale, gazele de rafinării și cocsării, precum și alte gaze care se folosesc drept combustibil (în industrie sau la încălzitul casnic) sau în diverse procese chimice și metalurgice conțin gaze acide (H_2S și CO_2) în cantități variate [8, 15]. Concentrația de H_2S poate să varieze de la 0 la 30% vol., în funcție de proveniența gazului sau de tipul țițeiului prelucrat (sulfuros-nesulfuros) și de procesele de prelucrare din rafinăria respectivă. În ceea ce privește conținutul de CO_2, acesta poate să ajungă pînă la 90%. De exemplu: gaze de zăcămînt foarte bogate în CO_2, avînd un conținut de 30—90% vol., gaze naturale bogate în hidrocarburi cu 5—20% vol. CO_2, gaze de sinteză de la fabricarea hidrogenului, amoniacului, metanolului și oxoalcoolilor sau de la fabricarea gazului de oraș și gaze de ardere de la furnale și termocentrale, de la arderea pietrei de var, de la unele fermentații și biogaz etc.

Multe dintre gazele supuse purificării conțin atît H_2S cît și CO_2 într-un raport care variază foarte mult (în gazele care alimentează o instalație din vestul Canadei acest raport variază de la 1:70 la 20:1 [4]), precum și alți compuși cu sulf în concentrații mult mai mici (CS_2, COS și mercaptani).

Conf. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Facultatea de Tehnologia Petrolului și Gazelor.
Ing. SPIRIDON LATTAS, Politehnica Națională—Atena.

Eliminarea de H_2S și CO_2 din gaze, simultan sau selectiv, a căpătat în ultimul timp o mare dezvoltare, atît din motive de purificare propriu-zisă a diverselor surse de gaze, cît și din motive de recuperare și utilizare în scopuri industriale sau alimentare.

Regulamentele și legile privind depoluarea, precum și limitele impuse de tehnologiile de prelucrare a gazelor (din motive de coroziune sau contaminare) cer concentrații de H_2S sub 0,0177 g/Nm³ la gazul pentru uz casnic [16], sub 1 g/Nm³ la procesele metalurgice. În unele procese chimice, concentrația de H_2S în gaze nu trebuie să depășească 1 p.p.m. masic (0,0001% masă), iar concentrația de CO_2 în H_2 nu trebuie să depășească 5—10 p.p.m., din motive de otrăvire a catalizatorului de sinteză.

1. Aspecte privind proiectarea instalațiilor de eliminare a hidrogenului sulfurat și dioxidului de carbon

În principiu, procesul de eliminare a H_2S și CO_2 din diversele surse de gaze constă în absorbția gazelor acide într-o soluție apoasă de monoetanolamină (MEA) cu concentrația de 10—30% masă, folosind în acest scop, coloane de absorbție cu talere sau umplutură. În procesul de absorbție, amina din soluție formează cu H_2S și (sau) CO_2, la temperaturi scăzute (25—40°C), un complex care este trimis, împreună cu soluția respectivă, la coloana de desorbție, unde,

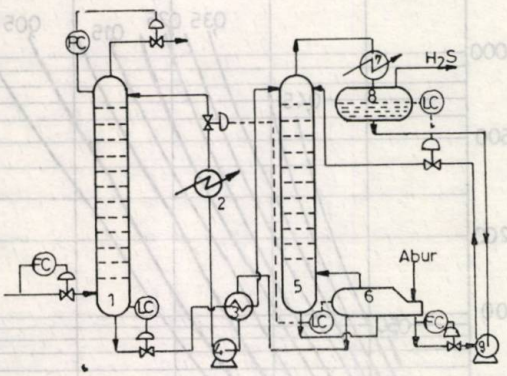


Fig. 1. Schema tehnologică clasică a procesului Girbotol:

1 — coloană de adsorbție; *2* — răcitor; *3* — schimbător de căldură; *4* — pompă pentru absorbant sărac; *5* — coloană de desorbție; *6* — refierbător; *7* — condensator; *8* — vas de reflux; *9* — pompă de reflux.

la temperaturi mai ridicate (110—120°C), complexul se descompune eliberînd H_2S și (sau) CO_2 și MEA, care după răcire se reintroduce în coloana de absorbție (fig. 1).

Deși proiectarea coloanei de absorbție nu prezintă probleme (concentrația aminei rămîne practic neschimbată de-a lungul coloanei, iar gradientul de temperatură este mic, (aproximativ 5°C), la coloana de regenerare (desorbție) a aminei, debitul de soluție și concentrația acesteia variază sensibil de-a lungul coloanei, din cauza condensării continue a aburului în vederea încălzirii absorbantului de la temperatura de alimentare pînă la temperatura din refierbător și a compensării căldurii de reacție în procesul de desorbție a H_2S și (sau) CO_2; la acestea se mai adaugă și refluxul de la vîrful coloanei, constituit practic din apă saturată cu gazele acide. În ceea ce privește gradientul de temperatură la coloana de desorbție, acesta este, de asemenea, considerabil mai mare decît la absorbție. Din aceste motive, și debitul de vapori variază mult de-a lungul coloanei. De aceea, pentru calculul riguros din taler în taler al acestei coloane este necesară cunoașterea cu exactitate a datelor de echilibru gaz — lichid pe întregul domeniu de concentrații și temperaturi specific funcționării instalațiilor industriale, fie pentru H_2S, fie pentru CO_2, fie pentru ambele gaze acide.

2. Date de echilibru gaz — lichid

Datele de echilibru pentru sistemele H_2S-soluție apoasă de MEA sau CO_2 — soluție apoasă de MEA, precum și pentru sistemele H_2S—CO — soluție apoasă de MEA sînt prezentate în literatură sub formă de tabele, grafice, nomograme și relații de calcul pentru constantele de echilibru.

Pentru sistemele formate din H_2S și soluții apoase de MEA 2N (12,2% masă) și 5N(30,2% masă), curbele de echilibru la diferite temperaturi în coordonate semilogaritmice sînt prezentate de Leibuș și Șneerson [9] în figurile 2 și 3. Jones, Froning și Claytor [5] au prezentat date pentru același sistem cu soluție de MEA de 2,5N

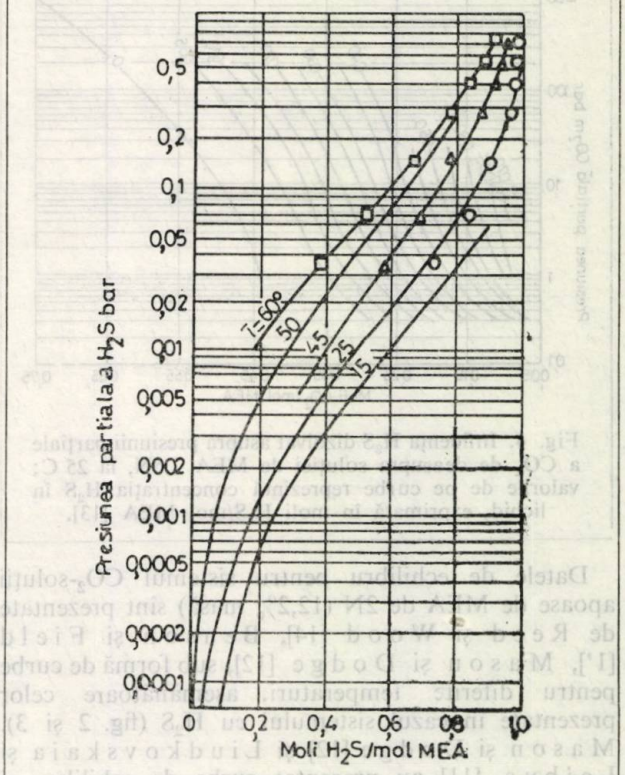


Fig. 2. Curbele de echilibru pentru sistemul H_2S-soluție de MEA 2N (12,2% masa) la diferite temperaturi, în coordonate semilogaritmice [9].

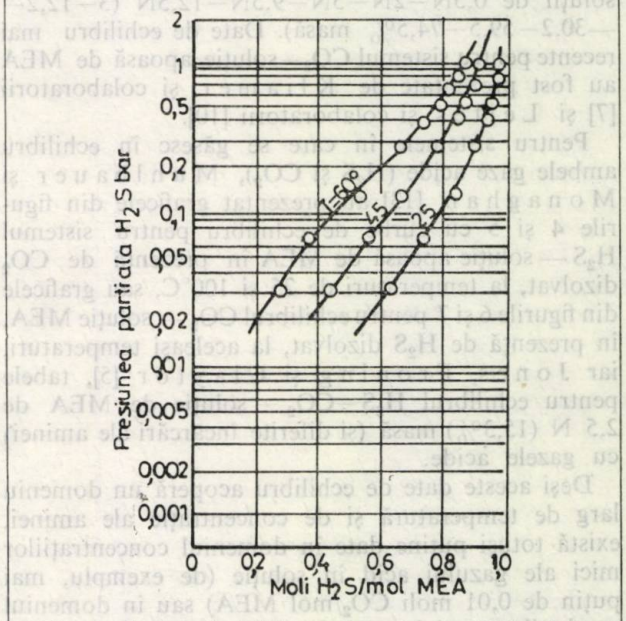


Fig. 3. Curbele de echilibru pentru sistemul H_2S-soluție de MEA 5N (30,2% masa) la diferite temperaturi, în coordonate semilogaritmice [9].

(15,3% masă), la temperaturi cuprinse între 40 și 140°C, în care presiunea parțială a H_2S are valori între 1,333 și 1066,4 mbari, iar Afanasev și colaboratorii [1], date pentru soluții de MEA de 5, 10, 15 și 20% masă la 20, 30 și 40°C.

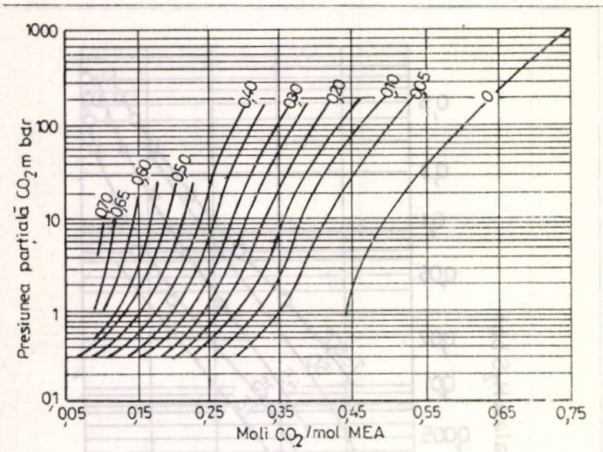


Fig. 4. Influenţa H_2S dizolvat asupra presiunii parţiale a CO_2 de deasupra soluţiei de MEA 2,5N, la 25 C; valorile de pe curbe reprezintă concentraţia H_2S în lichid, exprimată în moli H_2S/mol MEA [13].

Datele de echilibru pentru sistemul CO_2-soluţii apoase de MEA de 2N (12,2% masă) sînt prezentate de Reed şi Wood [14], Benson şi Field [1'], Mason şi Dodge [12], sub formă de curbe pentru diferite temperaturi, asemănătoare celor prezentate în cazul sistemului cu H_2S (fig. 2 şi 3). Mason şi Dodge [12] şi Liudkovskaia şi Leibuş [11] au prezentat curbe de echilibru şi pentru soluţie de MEA de 5N (30,2% masă). Date tabelate sînt prezentate de Jones, Froning şi Claytor [5] pentru soluţie de MEA de 2,5N (15,3% masă), de Mason şi Dodge [12] pentru soluţii de 0,5N—2N—5N—9,5N—12,5N (3—12,2——30,2—59,5—74,5% masă). Date de echilibru mai recente pentru sistemul CO_2—soluţie apoasă de MEA au fost prezentate de Kliamer şi colaboratorii [7] şi Leites şi colaboratorii [10].

Pentru sistemele în care se găsesc în echilibru ambele gaze acide (H_2S şi CO_2), Muhlbauer şi Monaghan [13] au prezentat graficele din figurile 4 şi 5 cu curbe de echilibru pentru sistemul H_2S — soluţie apoasă de MEA în prezenţă de CO_2 dizolvat, la temperaturi de 25 şi 100°C, sau graficele din figurile 6 şi 7 pentru echilibrul CO_2 — soluţie MEA, în prezenţă de H_2S dizolvat, la aceleaşi temperaturi, iar Jones, Froning şi Claytor [5], tabele pentru echilibrul H_2S—CO_2 — soluţie de MEA de 2,5 N (15,3%) masă (şi diferite încărcări ale aminei) cu gazele acide.

Deşi aceste date de echilibru acoperă un domeniu larg de temperatură şi de concentraţie ale aminei, există totuşi puţine date în domeniul concentraţiilor mici ale gazului acid în soluţie (de exemplu, mai puţin de 0,01 moli CO_2/mol MEA) sau în domeniul presiunilor parţiale mici ale gazului acid (de exemplu, mai puţin de $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ bar), domenii unde operează multe din instalaţiile industriale. De asemenea, corelaţiile grafice ale datelor existente nu pot fi extrapolate cu încredere la valori scăzute ale concentraţiei gazului acid în soluţie sau la alte concentraţii ale aminei (sub 0,01 moli/mol MEA) întrucît curbele de echilibru devin practic verticale, cînd sînt reprezentate în sistemul semilogaritmic, cum se obişnuieşte în literatură.

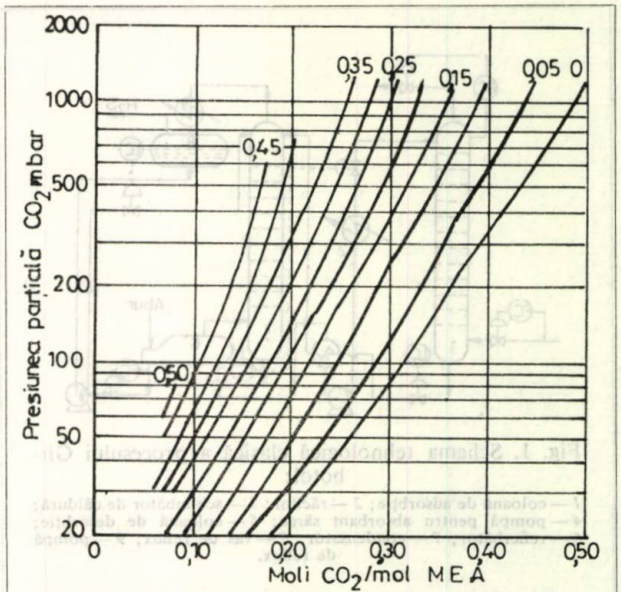


Fig. 5. Influenţa H_2S dizolvat asupra presiunii parţiale a CO_2 de deasupra soluţiei de MEA 2,5N, la 100°C [13]; valorile de pe curbe reprezintă concentraţia H_2S în lichid, moli H_2S/mol MEA.

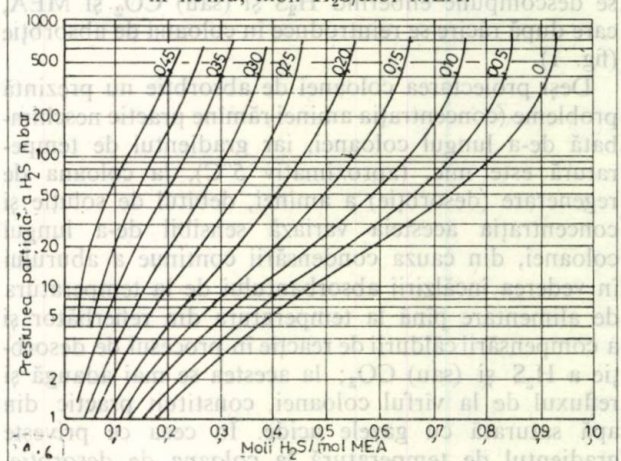


Fig. 6. Influenţa CO_2 dizolvat asupra presiunii parţiale a H_2S de deasupra soluţiei de MEA 2,5N, la 25°C; valorile de pe curbe reprezintă moli CO_2/mol MEA [13].

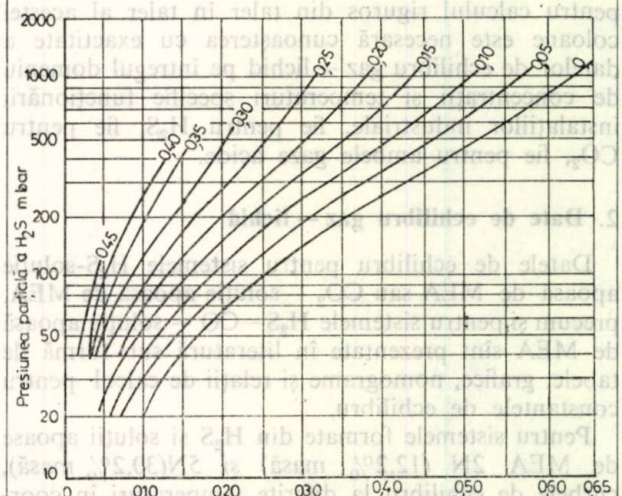


Fig. 7. Influenţa CO_2 dizolvat asupra presiunii parţiale a H_2S de deasupra soluţiei de MEA 2,5 N, la 100°C [13]; valorile de pe curbe reprezintă moli CO_2/mol MEA.

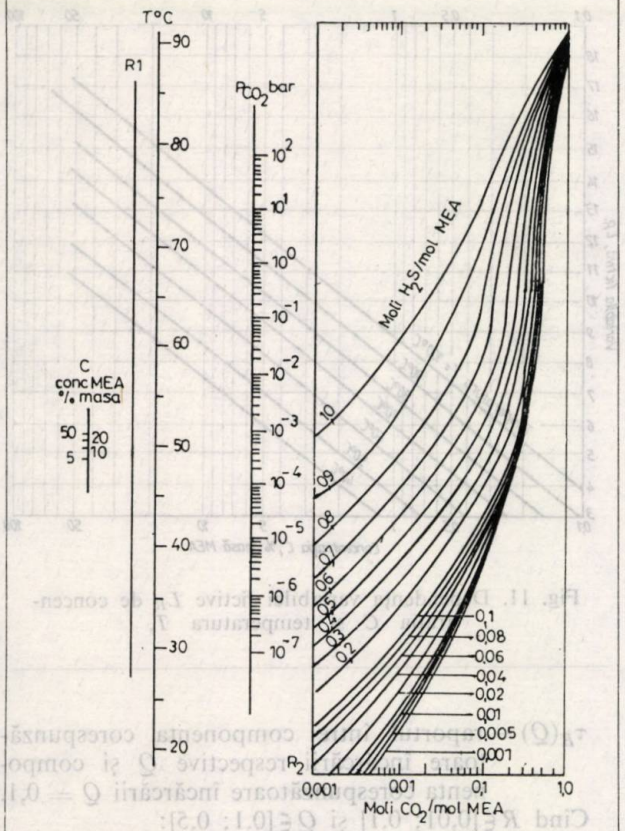


Fig. 8. Nomogramă pentru corelarea presiunilor parțiale ale H_2S în funcție de concentrațiile gazeîor acide în soluția de amină, de temperatură și de concentrația aminei în soluție [2].

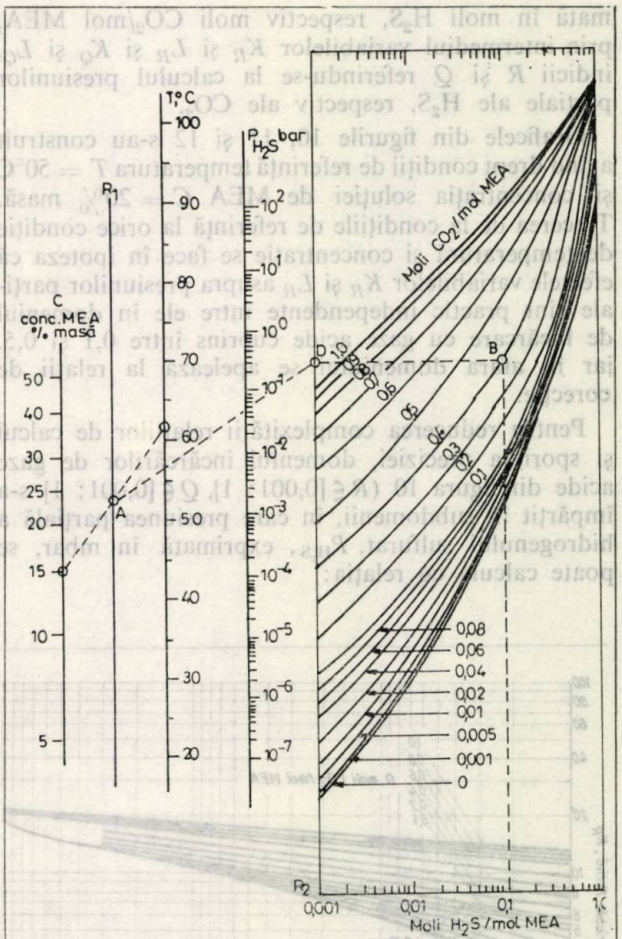


Fig. 9. Nomogramă pentru corelarea presiunilor parțiale ale CO_2 în funcție de concentrațiile gazelor acide în soluția de amină, de temperatură și de concentrația aminei în soluție [2].

Pentru rezolvarea acestei probleme, Kent și Eisenberg [6], dezvoltînd lucrările lui Danckwerts și McNeil [3] au propus un model de corelare a datelor experimentale existente, cu ajutorul căruia se pot face extrapolări suficient de exacte ale acestora.

Recent, Chen și Ng [2], pe baza modelului prezentat de Kent și Eisenberg, au elaborat nomograme și grafice cu factori de corecție care permit citirea presiunilor parțiale ale H_2S și CO_2 în domeniul valorilor foarte mici, în funcție de concentrația acestora în soluție, de temperatură și concentrația de amină în soluție sau invers, citirea concentrațiilor foarte mici de H_2S sau CO_2 în soluție în funcție de presiunile parțiale ale acestora, de temperatură și concentrația aminei în soluție (fig. 8 și 9).

În forma în care sînt date, nomogramele din figurile 8 și 9 permit stabilirea necesarului de talere teoretice printr-un calcul progresiv din taler în taler. Totuși, pentru un calcul riguros efectuat cu ajutorul calculatorului, nomogramele prezintă inconvenientul că nu pot fi ușor implementate. În cazul acesta trebuie să se apeleze la relații analitice care să reprezinte echilibrul H_2S-CO_2 — soluție de MEA cu precizie mare și în orice domeniu de temperatură, concentrație și încărcare la care funcționează instalațiile industriale. Modelul creat de Kent și Eisenberg se poate folosi pentru scopul menționat mai sus, dar necesită un timp de calcul apreciabil, deoarece presupune la fiecare pas de calcul iterativ, stabilirea de șapte constante de echilibru ale reacțiilor dintre MEA, H_2S și CO_2 și de disociere a H_2S, CO_2, H_2O. De aceea, în cele ce urmează va fi prezentat modul de obținere a unor relații de echilibru pe baza nomogramelor din figurile 8 și 9.

3. Stabilirea relațiilor de echilibru

Pe baza datelor extrase din nomogramele prezentate de Chen și Ng, s-a elaborat un model care permite calculul echilibrului H_2S-CO_2 — soluție apoasă de MEA cu precizie sporită, care în același timp este ușor de implementat pe calculator și necesită timp de calcul redus.

Presiunile parțiale ale gazelor acide sînt exprimate prin intermediul a două variabile fictive K și L. Variabila K reprezintă efectul încărcării cu gaze acide a soluției la presiunea parțială a H_2S sau CO_2, în timp ce variabila L reprezintă efectul temperaturii și al concentrației. Din figurile 10, 11 și 12 se poate observa dependența presiunii parțiale a H_2S de temperatură (T), de concentrație (C) și de încărcarea cu H_2S (R) și cu CO_2 (Q) a soluției, încărcare expri-

mată în moli H_2S, respectiv moli CO_2/mol MEA, prin intermediul variabilelor K_R și L_R și K_Q și L_Q, indicii R și Q referindu-se la calculul presiunilor parțiale ale H_2S, respectiv ale CO_2.

Graficele din figurile 10, 11 și 12 s-au construit avînd drept condiții de referință temperatura $T = 50°C$ și concentrația soluției de MEA $C = 20\%$ masă. Trecerea de la condițiile de referință la orice condiție de temperatură și concentrație se face în ipoteza că efectele variabilelor K_R și L_R asupra presiunilor parțiale sînt practic independente între ele în domeniul de încărcare cu gaze acide cuprins între 0,1 și 0,5, iar în afara domeniului se apelează la relații de corecție.

Pentru reducerea complexității relațiilor de calcul și sporirea preciziei, domeniul încărcărilor de gaze acide din figura 10 ($R \in [0{,}001;\ 1]$, $Q \in [0{,}001;\ 1]$ s-a împărțit în subdomenii, în care presiunea parțială a hidrogenului sulfurat, P_{H_2S}, exprimată în mbar, se poate calcula cu relația:

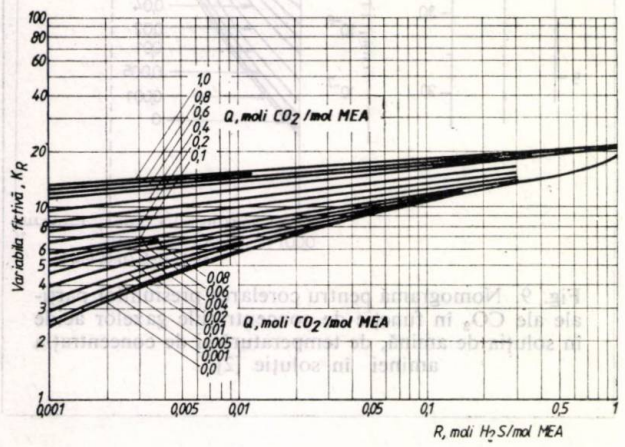


Fig. 10. Dependența variabilei fictive K_R de încărcarea soluției de MEA cu gazele acide, la concentrația și temperatura de referință C = 20% masă MEA, respectiv $T = 50$ °C.

$$\lg P_{H_2S} = -6{,}21749 + 0{,}4054\ K_R + 0{,}20754\ L_R \quad (1)$$

unde:

$$L_R = -1{,}155 + 5{,}149 \lg C + 0{,}0976\ T;\ (T \geq 70°C)^*; \quad (2)$$

$$K_R = K_{Q=0}(R) + \Delta K(R) \cdot \tau_K(Q). \quad (3)$$

Cînd

$$R \in [0{,}001;\ 0{,}03] \text{ și } Q \in [0;\ 0{,}1]$$

$$K_{Q=0}(R) = 17{,}052 + 7{,}309 \lg R + 0{,}812\ (\lg R)^2; \quad (4)$$

$$\Delta K(R) = -1{,}555 - 2{,}949 \lg R - 0{,}438\ (\lg R)^2; \quad (5)$$

$$\tau_K(Q) = (0{,}0563 + 5{,}33\sqrt{Q} - 7{,}54\ Q)^2; \quad (6)$$

unde: $K_{Q=0}(R)$ corespunde încărcării R la $Q = 0$;

$\Delta K(R)$ reprezintă componenta corespunzătoare încărcării $Q = 0{,}1$ la R respectiv:

* În toate relațiile, T se exprimă în °C, iar C în % masă MEA.

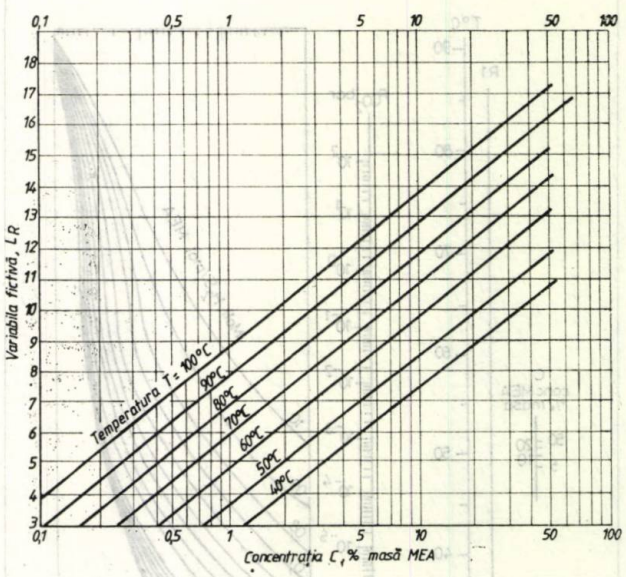


Fig. 11. Dependența variabilei fictive L_R de concentrația C și temperatura T.

$\tau_K(Q)$ — raportul între componenta corespunzătoare încărcării respective Q și componenta corespunzătoare încărcării $Q = 0{,}1$.

Cînd $R \in [0{,}01;\ 0{,}1]$ și $Q \in [0{,}1;\ 0{,}5]$:

$$K_R = K_{Q=0{,}1}(R) + \Delta K(Q) \quad (7)$$

$$K_{Q=0{,}1}(R) = 16{,}035\ R^{0{,}143} \quad (8)$$

$$\Delta K(Q) = -1{,}22 + 14{,}46\ Q - 26{,}6\ Q^2 + 37{,}49\ Q^3 \quad (9)$$

unde:

$K_{Q=0{,}1}$ (R) reprezintă componenta datorată încărcării R, cînd încărcarea Q este 0,1;

$\Delta K(Q)$ — diferența datorată surplusului de încărcare $(Q-0{,}1)$.

Cînd $Q = 0$ și $R \in [0{,}001;\ 0{,}01]$:

$$K_R = 30{,}53 \cdot R^{0{,}362} \quad (10)$$

Pentru celelalte domenii ale lui R și Q valoarea variabilei K_R se poate calcula cu relații asemănătoare.

Dependența presiunii parțiale a CO_2, exprimată în mbar, de variabilele K_Q, L_Q se vede în graficul din figura 13, iar relațiile de calcul sînt următoarele:

$$\lg P_{CO_2} = -7{,}4236 + 0{,}4166\ K_Q + 0{,}2104\ L_Q \quad (11)$$

unde:

$$L_Q = 1{,}12 + 0{,}242 \lg C + 0{,}1755\ T; \quad (12)$$

$$K_Q = 2{,}84 + 163{,}7Q - 1771{,}5Q^2 - 7905{,}9\ Q^3, \quad (13)$$

unde:

K_Q corespunde lui $R = 0$ și $Q \in [0{,}01;\ 0{,}1]$.

În domeniul $R \in [0{,}1;\ 0{,}6]$ și $Q \in [0{,}01;\ 0{,}1]$:

$$K_Q = K_{R=0{,}1}(Q) + \Delta K(R); \quad (14)$$

$$K_{R=0{,}1}(Q) = 15{,}309Q^{0{,}177}; \quad (15)$$

$$\Delta K(R) = -1{,}083 + 12{,}224R - 16{,}27R^2 + 14{,}814R^3, \quad (16)$$

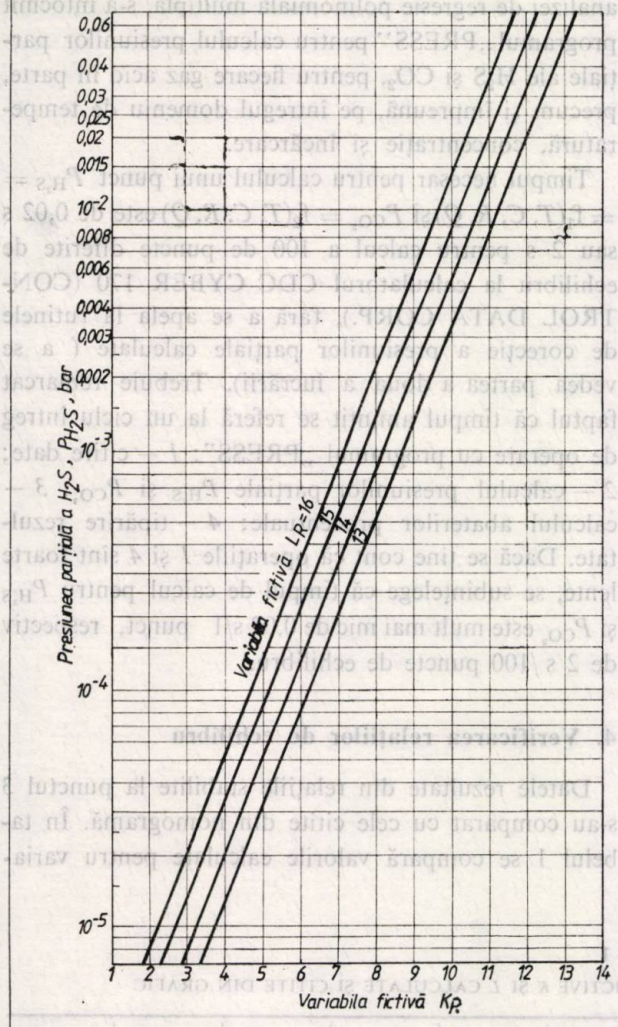


Fig. 12. Dependența presiunii parțiale P_{H_2S} de variabilele fictive K_R și L_R.

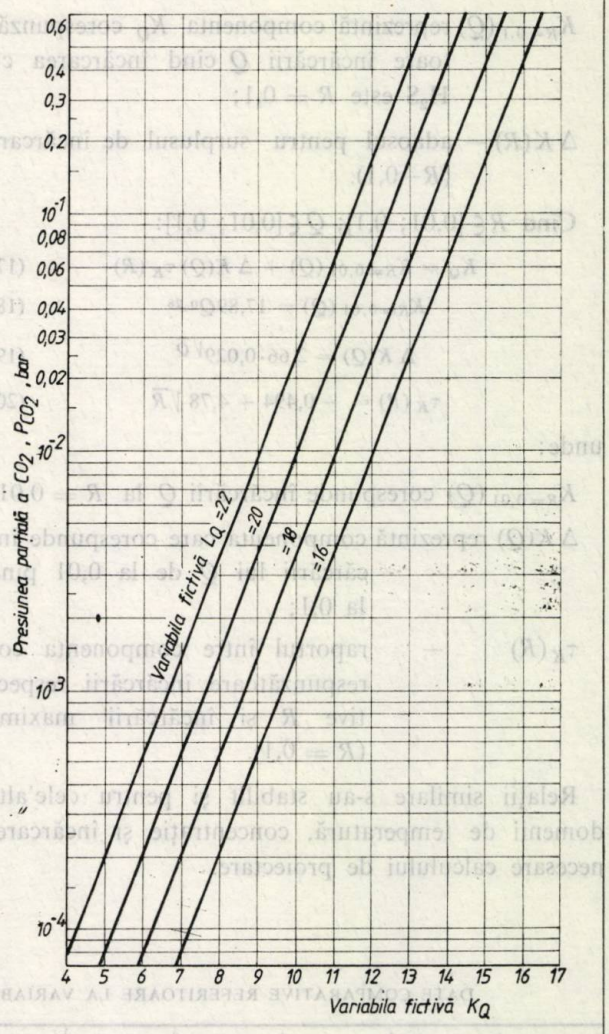


Fig. 13. Dependența presiunii parțiale P_{CO_2} de variabilele fictive K_Q și L_Q.

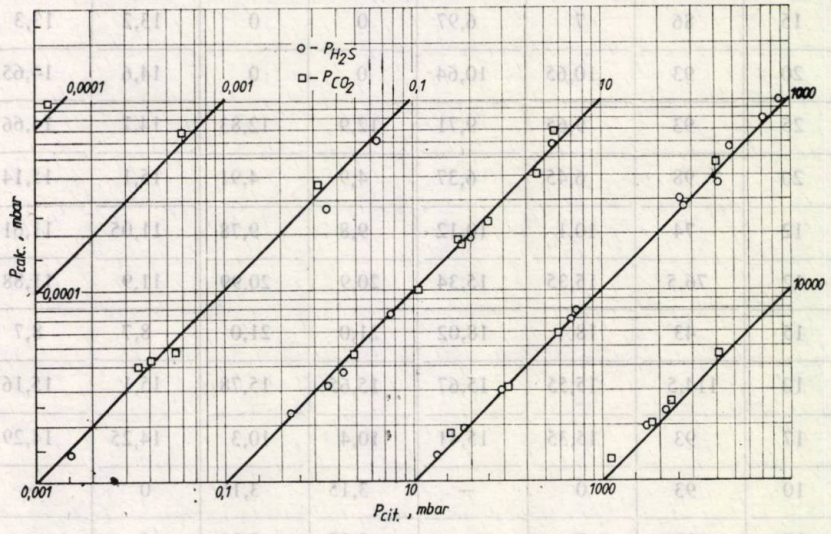


Fig. 14. Corelarea valorilor calculate ($P_{calc.}$) cu cele citite ($P_{cit.}$) pentru presiunile parțiale ale H_2S (P_{H_2S}) și CO_2 (P_{CO_2}), conform datelor din tabelul 2.

unde:

$K_{R=0,1}(Q)$ reprezintă componenta K_Q corespunzătoare încărcării Q cînd încărcarea cu H_2S este $R = 0,1$;

$\Delta K(R)$ — adaosul pentru surplusul de încărcare $(R-0,1)$.

Cînd $R \in [0,01; 0,1]$; $Q \in [0,01; 0,1]$:

$$K_Q = K_{R=0,01}(Q) + \Delta K(Q)\,\tau_K(R) \quad (17)$$

$$K_{R=0,01}(Q) = 17,89Q^{0,28} \quad (18)$$

$$\Delta K(Q) = 2,66 \cdot 0,029^{\sqrt{Q}} \quad (19)$$

$$\tau_K(R) = -0,494 + 4,78\sqrt{R} \quad (20)$$

unde:

$K_{R=0,01}(Q)$ corespunde încărcării Q la $R = 0,01$;

$\Delta K(Q)$ reprezintă componenta care corespunde încărcării lui Q de la 0,01 pînă la 0,1;

$\tau_K(R)$ — raportul între componenta corespunzătoare încărcării respective R și încărcării maxime $(R = 0,1)$.

Relații similare s-au stabilit și pentru celelalte domenii de temperatură, concentrație și încărcare, necesare calculului de proiectare.

Pe baza tuturor acestor relații, stabilite prin metoda analizei de regresie polinomială multiplă, s-a întocmit programul „PRESS" pentru calculul presiunilor parțiale ale H_2S și CO_2, pentru fiecare gaz acid în parte, precum și împreună, pe întregul domeniu de temperatură, concentrație și încărcare.

Timpul necesar pentru calculul unui punct $P_{H_2S} = f_1(T, C, R, Q)$ și $P_{CO_2} = f_2(T, C, R, Q)$ este de 0,02 s sau 2 s pentru calcul a 100 de puncte diferite de echilibru la calculatorul CDC CYBER 170 (CONTROL DATA CORP.), fără a se apela la rutinele de corecție a presiunilor parțiale calculate (a se vedea partea a doua a lucrării). Trebuie remarcat faptul că timpul amintit se referă la un ciclu întreg de operare cu programul „PRESS": *1* — citire date; *2* — calculul presiunilor parțiale P_{H_2S} și P_{CO_2}; *3* — calculul abaterilor procentuale; *4* — tipărire rezultate. Dacă se ține cont că operațiile *1* și *4* sînt foarte lente, se subînțelege că timpul de calcul pentru P_{H_2S} și P_{CO_2} este mult mai mic de 0,02 s/1 punct, respectiv de 2 s /100 puncte de echilibru.

4. Verificarea relațiilor de echilibru

Datele rezultate din relațiile stabilite la punctul 3 s-au comparat cu cele citite din nomogramă. În tabelul 1 se compară valorile calculate pentru varia-

Tabelul 1

DATE COMPARATIVE REFERITOARE LA VARIABILELE FICTIVE *K* ȘI *L* CALCULATE ȘI CITITE DIN GRAFIC

R, moli H_2S / mol MEA	Q, moli CO_2 / mol MEA	C, % masă MEA	T, °C	K_R cit.	K_R calc.	K_Q cit.	K_Q calc.	L_R cit.	L_R calc.	L_Q cit.	L_Q calc.
0,02	0	15	96	7	6,97	0	0	14,2	14,28	0	0
0,02	0	15	86	7	6,97	0	0	13,2	13,3	0	0
0,102	0	20	93	10,65	10,64	0	0	14,6	14,65	0	0
0,007	0,3	25	93	9,65	9,71	12,9	12,83	14,7	14,66	16,75	16,96
0,01	0,01	20	98	6,45	6,37	4,9	4,91	15,1	15,14	18,5	18,69
0,04	0,1	12	74	10,1	10,12	9,8	9,78	11,05	11,61	14,3	14,35
0,02	0,7	12	76,5	15,35	15,34	20,9	20,99	11,9	11,88	14,8	14,84
0,2	0,6	15	43	18	18,02	21,0	21,0	8,7	8,7	8,48	8,47
0,3	0,3	10	114,5	15,55	15,67	15,65	15,78	15,1	15,16	21,4	21,45
0,6	0,01	17	93	15,35	15,41	10,4	10,3	14,25	14,29	17,6	17,8
0	0,005	10	93	0	—	3,15	3,16	0	—	17,6	17,74
0	0,07	10	38	0	—	8,35	8,33	0	—	7,35	7,39
0	0,5	10	93	0	—	16,9	17	0	—	17,6	17,74

Tabelul 2

DATE COMPARATIVE ÎNTRE PRESIUNILE PARȚIALE ALE CO_2 ȘI H_2S CALCULATE CU RELAȚIILE STABILITE ȘI CITITE DIN NOMOGRAMĂ

R, moli H_2S / mol MEA	Q, moli CO_2 / mol MEA	C, % masă MEA	T, °C	P_R cit., mbar	P_R calc., mbar	ΔP_R, %	P_Q cit., mbar	P_Q calc., mbar	ΔP_Q, %
0,02	0	15	96	0,420	0,372	11,4	0	0	—
0,02	0	15	86	0,229	0,234	2,2	0	0	—
0,102	0	20	93	13,486	13,719	1,7	0	0	—
0,005	0,005	20	90,5	0,0641	0,0615	4,0	0,0055	0,0048	12,7
0,004	0,1	25	93	0,741	0,743	0,3	1,806	1,78	1,4
0,007	0,3	25	88	5,550	5,759	0,5	31,03	30,84	0,6
0,005	0,7	10	82	68,95	70,44	2,2	—	—	—
0,01	0,01	20	98	0,351	0,320	8,8	0,0318	0,0357	12,3
0,04	0,1	12	74	2,068	1,965	4,9	0,482	0,465	3,5
0,07	0,3	10	75	18,616	18,963	1,8	15,72	18,13	15,3
0,02	0,7	12	76,5	275,8	291,8	5,8	—	—	—
0,2	0,6	15	43	723,97	782,40	8,0	1137,7	1280,5	12,5
0,3	0,5	9	54,5	1034,25	1009,3	2,4	1827,2	2045,4	11,9
0,003	0,01	10	38	0,00153	0,00146	4,6	0,000083	0,000097	16,8
0,1	0,1	15	99	29,684	31,581	6,4	5,86	6,11	4,3
0,3	0,3	10	114,5	1634,1	1912,5	17	4137	4601,8	11,2
0,3	0,3	10	88	475,75	551,65	15,9	406,8	476,7	17,2
0,6	0,01	17	93	872,2	986,3	13,1	4,481	4,089	8,7
0	0,005	10	93	0	0	—	0,004137	0,00421	1,7
0	0,07	10	38	0	0	—	0,003585	0,00399	11,3
0	0,5	10	93	0	0	—	2137,5	2453	14,8
0,06	0,005	10	49	0,2068	0,2270	8,8	0,00062	0,00068	9,7
0,3	0,03	10	93	73,77	77,17	4,6	2,503	2,271	9,3
0,5	0,005	10	93	262	297,5	13,5	1,055	1,014	3,9
0,8	0,07	15	43	413,7	362,0	12,5	5,654	6,769	19,7
0,003	0	12	110	0,0345	0,0272	21,1	0	0	—
0	0,09	10	99	0	0	—	1,806	1,812	0,3

bilele fictive K și L cu cele citite din nomograma Chen și Ng, iar în tabelul 2 și figura 14 se compară presiunile parțiale de echilibru ale H_2S și CO_2 calculate cu relațiile (1) și (11) cu cele citite din nomograma lui Chen și Ng pentru 27 de puncte. Rezultatele obținute indică o bună concordanță, 2/5 din presiunile parțiale calculate avînd sub 5%, abatere calculată cu relația:

$$\Delta P\% = \frac{P_{\text{citit}} - P_{\text{calculat}}}{P_{\text{citit}}} \cdot 100, \qquad (21)$$

iar restul sub 20%.

Bibliografie

1. AFANASEV, IU. M. și colab., Him. prom., **10**, 1974, p. 751.
1'. BENSON, H. E., și FIELD, J. H., Petrol. Refiner, **39**, nr. 4, 1960, p. 127.
2. CHEN, C. C. și NG. A., Hydroc. Proc., **4**, 1980, p. 122.
3. DANCKWERTS, P. V. și McNEIL, K. M., Trans. Inst. Chem. Eng., **45**, T 32, 1967.
4. FITZGERALD, K. J. și RICHARDSON, J. A., Hydroc. Proc., **45**, nr. 7, 1966, p. 125.
5. JONES, J. H., FRONING, H. R. și CLAYTOR Jr., E. E., J. Chem. Eng. Data, **4**, nr. 1, 1959, p. 85.
6. KENT, R. L. și EISENBERG, B., Hydroc. Proc., nr. **2**, 1976, p. 87.
7. KLIAMER, C. D. și colab. Him. prom., **1**, 1972, p. 1.
8. KOHL, A. L. și RIESENFELD, F. C., Gas Purification, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1960; Gulf Publishing Company Book Division, 1979.
9. LEIBUȘ, A. G. și ȘNEERSON, A. L., J. prikl. him., 1950.
10. LEITES, I. L., SICICOVA, O. P. și SINELIS, A. F., Him. prom., **4**, 1972, p. 23 (263).
11. LIUDKOVSKAIA, M. A. și LEIBUȘ, A. G., J. prinkl. him., **22**, nr. 6, 1949, p. 558.
12. MASON, J. W., și DODGE, B. F., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **32**, nr. 1, 1936, p. 27, cit. 8 și 15.
13. MUHLBAUER, H. G. și MONAGHAN, P. R., Oil Gas, J. **55**, nr. **17**, **19**, 1957, p. 139.
14. REED, R. M. și WOOD, W. R., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **37**, iunie, 23, 1941, p. 363, cit. 8 și 15.
15. STRĂTULĂ, C., „Purificarea gazelor", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
16. STRAUSS, W., Industrial Gas Cleaning, Pergamon Press, Oxford-London-New York, 1966.

Intrat în redacție: 14.III.1986

recenzii

* * * "The History and Preservation of Chemical Instrumentation". **Istoria și păstrarea aparaturii chimice.** Editori J. T. Stock și M. V. Orna, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 1985, 268 pag.

Cartea, apărută în seria „Chimiști și chimie" a editurii D. Reidel conține cele 18 lucrări ale Simpozionului ce a avut loc în 1985 la Chicago organizat de Diviziunea de Istorie a Societății Americane de Chimie (ACS). Editorii cărții țin să sublinieze, încă de la început, că dezvoltarea chimiei, asemenea altor domenii ale științei și tehnologiei, a depins în mare măsură de aparatura (instrumentația) disponibilă la un moment dat. În acord cu această afirmație, studiul istoriei aparaturii de laborator și-a găsit un bine-meritat loc în progresul înregistrat de chimie. Pentru orice chimist este astăzi foarte clar ce importanță are aparatura și tehnica de laborator. În unele cazuri, istoria în totalitatea ei, este doar de cîțiva ani pentru un anume instrument; în alte cazuri, aceasta se măsoară în decenii sau chiar secole. Cele 18 lucrări plenare conținute de această carte se ocupă cu aparatura de laborator, de la cea foarte simplă, pînă la cea deosebit de complexă. În prezent, este de neconceput pentru orice chimist, și în special pentru analiști, a nu fi familiarizat măcar cu una-două tehnici analitice și deci aparatură de laborator corespunzătoare. Orice analist cu experiență a lucrat, în general, cu același tip de aparatură; apoi, mulți dintre aceștia s-au specializat, căpătînd experiență pentru un anume tip de material, sau folosind o anume tehnică de lucru.

Interesantă, în ansamblul ei, este lucrarea lui J. K. Taylor „Impactul aparaturii asupra chimiei analitice", unde se prezintă, printre altele, numărul mare de tehnici analitice dezvoltate după 1936, de la măsurătorile de pH și pînă la cromatografia ionică introdusă în 1975. Aparatura modernă de laborator incorporează computere și microprocesoare, pentru folosirea acesteia fiind nevoie de un personal cu înaltă calificare. Lucrări ca „Originea spectrometrelor în IR" (P. A. Wilks) „Istoria tehnicilor optice de emisie pentru scopuri industriale" (W. J. Angelotti „Amintirile mele despre gaz-cromatografie" (C. E. Bennett) „O istorie proprie asupra concepției și dezvoltării incipiente a cromatografiei ionice" (H. Small) sînt pe cît de atractive și interesante pe atît de utile celor interesați să cunoască începuturile chimiei analitice în aceste domenii, atît de larg răspîndite și studiate în ultimii ani.

Lucrarea lui G. L. Hawk „Noua etapă în automatizarea laboratorului-roboții" este cu atît mai interesantă cu cît istoria domeniului de care se ocupă este atît de scurtă. Lucrarea descrie dezvoltările implicînd tehnologii ale computerelor, aparatură analitică la laborator, chimie și roboți analitici într-un nou domeniu al chimiei analitice — prepararea automată a probei pentru analiză.

Fiecare capitol al cărții (lucrare plenară în cadrul Simpozionului din Chicago) conține o bibliografie adecvată, alături — în majoritatea cazurilor — de note explicative ale autorilor. Cartea, conținînd și un index de autori și unul pe subiecte, este bine-venită pentru toți chimiștii și în special chimiștii analiști, constituind un elocvent model de tratare a istoricului aparaturii analitice de laborator.

V. COȘOFREȚ

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Model matematic al transferului de masă de la o picătură deformabilă la un lichid în curgere vîscoasă

C.Z.: 66.012.2: 681.5.015

Lucrarea prezintă un model matematic pentru caracterizarea transferului de masă de la picături care se deformează simetric față de axa de referință. Rezultatele simulărilor au demonstrat că indiferent de forma simetrică de deformare a picăturii, coeficientul de transfer de masă este o constantă pentru un sistem dat.

The paper presents a mathematic model of the mass transfer of drops which are symmetrically deformed as compared to the reference axis. The results showed that irrespective of the drop deformation symmetry, the mass transfer coefficient is constant for a given system.

В работе излагается математическая модель для характеристики массопередачи от симметрически деформирующихся по отношении к оси отсчета капель. Результаты симулирования показали, что независимо от симметрической формы деформации капли коэффициент массопередачи является константой данной системы.

În studiul transferului de masă în sisteme disperse lichid—lichid se consideră, în majoritatea cazurilor, unitățile individuale de volum sferice. Forma sferică, prin simetria ei, introduce simplificări importante în modelul matematic al procesului, dar limitează aplicabilitatea rezultatelor teoretice la picături cu diametru mic, cu tensiune superficială mare, care se deplasează în lichide cu vîscozitate mică.

În lucrare se soluționează problema transferului de masă de la o picătură care se deformează simetric față de axa de referință și se deplasează liniar. În acest caz, picătura trebuie să fie omogenă, astfel ca direcția centrului de greutate să coincidă cu axa de simetrie verticală. Condiția de omogenitate se îndeplinește greu din cauza intensității diferite a transferului de masă în picătură pe direcția azimutală, constatată în lucrarea [1]. Această condiție se respectă în cazul transferului de masă de la picătură la mediu continuu, cînd se lucrează cu sisteme disperse unare saturate în lichidul fazei continue.

În lucrare se extinde modelul matematic prezentat în articolul [2] la tema propusă studiului, prin introducerea ecuațiilor care dau forma și cîmpul de viteze din exteriorul picăturii deformate.

Soluție analitică a ecuațiilor curgerii peste o picătură deformată

a. *Lichid newtonian*

Curgerea vîscoasă a unui lichid newtonian peste o picătură care se deformează este descrisă de soluția analitică Acrivos-Taylor [3], obținută prin completarea problemei Hadamard-Rybezynski cu termenii inerțiali. Se propune, pentru ecuațiile curgerii, o soluție de forma:

$$\psi = \sum_{i=0}^{\infty} R_e^i \, (\psi_{i,0} + \Psi_i) \tag{1}$$

din care autorii reținprimii doi termeni ai dezvoltării.

Expresiile funcțiilor potențial $\Psi_{i,0}$ și Ψ_i sînt:

$$\psi_{0,0} = \frac{\sin^2\theta}{4}\left(2r^2 - \frac{3k+2}{k+1}\,r + \frac{k}{k+1}\,\frac{1}{r}\right) \tag{a}$$

$$\psi_{1,0} = -\frac{3k+2}{8(k+1)}\left(r^2 - \frac{3k+2}{k+1}\,\frac{r}{2} + \frac{k}{k+1}\,\frac{1}{2r}\right) Q_1(\mu) + \frac{3k+2}{8(k+1)}\left[r^2 - \frac{3k+2}{k+1}\,\frac{r}{2} + \frac{k(5k+4)}{10(k+1)^2} - \frac{k}{2(k+1)}\,\frac{1}{r} + \frac{k(5k+6)}{10(k+1)^2}\,\frac{1}{r^2}\right] Q_2(\mu) \tag{b}$$

(2)

în care:

$$Q_n(\mu) = \int_{-1}^{\mu} P_n(\mu)\, \mathrm{d}\mu$$

iar $P_n(\mu)$ este polinomul Legendre de ordinul n

$$\Psi_0 = \frac{1}{2}\,r^2\,R_e^2\sin^2\theta \tag{c}$$

$$\Psi_1 = -\frac{3(k+2)}{2(k+1)}\,(1+\cos\theta)\,\{1 - \exp[-0{,}5\,(1-\cos\theta)]\} \tag{d}$$

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Funcţiile $\psi_{i,0}$ şi Ψ_i din dezvoltarea (1) se completează reciproc — prima asigură îndeplinirea condiţiilor limită la interfaţa picăturii, cea de-a doua curgerea neperturbată la distanţă infinită de picătură.

Cîmpul de viteze din exteriorul picăturii se obţine calculînd pentru orice coordonată r şi θ componentele radiale şi tangenţiale ale vitezei cu următoarele formule care satisfac ecuaţia de continuitate:

$$v_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \text{ şi } v_\theta = \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial \psi}{\partial r} \tag{3}$$

Verificările experimentale ale soluţiei Acrivos-Taylor făcute de W e l l e k , A g r a w a l şi S k e l l a n d [4] au demonstrat o bună concordanţă cu datele teoretice.

b. *Lichid nenewtonian vîscoelastic*

Spre deosebire de forma sferică, pentru care termenii inerţiali şi de frecare ai ecuaţiilor curgerii se neglijează la descrierea cîmpului de viteze din jurul picăturii, în cazul lichidelor nenwtoniene în curgere peste picături deformate, aceşti termeni nu mai pot fi neglijaţi.

W a g n e r şi S l a t t e r y [5] au studiat această problemă pentru lichide nenewtoniene vîscoelastice pornind de la soluţia Acrivos-Taylor, pe care o completează cu termenii rezultaţi din considerarea forţelor de frecare.

Pentru descrierea comportării reologice a lichidelor vîscoelastice, autorii adoptă modelul fizic — Noll, care defineşte prin negaţie aceste lichide, şi anume: nu sînt nici lichide newtoniene, nici lichide cu proprietăţi elastice, dar prezintă în timp o „relaxare" finită. Matematic, lichidele Noll, cu constantă de „relaxare" în timp mică, sînt descrise de modelul lichidului generalizat de gradul III, Rivlin-Ericksen:

$$T = \varnothing_1 A_1^{(1)} + \varnothing_2 A^{(2)} + \varnothing_3 [A^{(1)}]^2 + \varnothing_4 A^{(3)} +$$

$$+ \varnothing_5 [A^{(1)} A^{(2)} + A^{(2)} A^{(1)}] + \varnothing_6 \operatorname{tr} [A^{(1)}]^2 A^{(1)} \tag{4}$$

unde T este tensorul tensiunilor şi cuprinde în definiţia sa atît componente normale, cît şi componente tangenţiale, spre deosebire de lichidele newtoniene sau nenewtoniene cu caracteristică reologică independentă de timp, pentru care componentele normale ale tensiunii se neglijează.

$A^{(n)}$ este tensorul Rivlin-Ericksen de gradul n care se defineşte cu următoarea relaţie de recurenţă:

$$A^{(n)} = (A^{(n-1)}) \cdot v + (\nabla v)^{\mathrm{T}} A^{(n-1)} + A^{(n-1)} \cdot \nabla v$$

$$\text{pentru } n > 1$$

$$\text{şi } A^{(1)} = \nabla v + (\nabla v)^T \tag{5}$$

$\varnothing_1 \div \varnothing_6$ sînt constantele modelului.

Definiţia tensorului Rivlin-Ericksen cuprinde componenţa liniară şi rotaţională a mişcării, la care se adaugă mişcarea elastică. Datorită complexităţii sale, tensorul Rivlin-Ericksen este recomandat drept cel mai indicat în descrierea comportării nenewtoniene.

W a g n e r şi S l a t t e r y introduc legea constitutivă (4) în ecuaţiile curgerii şi obţin în termenii funcţiei potenţial soluţia problemei sub următoarea formă:

$$\psi = \psi_{A-T} + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \psi_{0,i} \tag{6}$$

unde: ψ_{A-T} este funcţia de curent Acrivos-Taylor.

Autorii reţin din dezvoltarea relaţiei (6) primii doi termeni, a căror expresie este:

$$\psi_{0,1} = \frac{3k+1}{20} \cdot \frac{1+\frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}}{(k+1)^2} \left[\frac{5k^2+10k+6}{k+1} \left(1 - \frac{1}{r^2}\right) - \right.$$

$$- 5(3k+2)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\right) + 10k\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_3}\right)\left.\right] Q_2(\mu) -$$

$$- \frac{3k}{10(k+1)^3}\left(1 - \frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}\right)\left(1 - \frac{1}{r^2}\right) Q_2(\mu) \quad \text{(a)} \tag{7}$$

$$\psi_{0,2} = \sum_{n=-1}^{9} a_n r^{-n} Q_1(\mu) + \left[\frac{n_7}{315} r^{-3} \ln r + \right.$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{9} b_n r^{-n} \right] Q_3(\mu) \quad \text{(b)}$$

Expresiile termenilor a_n, b_n şi n_7 sînt prezentate în lucrarea [5].

W a s s e r m a n şi S k e l l a n d [6] au confirmat prin măsurători experimentale rezultatele soluţiei Wagner-Slattery.

Calculul conturului picăturii

a. *Sistem newtonian*

Conturul picăturilor care se deformează simetric, în mărimi adimensionalizate, este descris de relaţia:

$$R = 1 + \beta(\mu) \tag{8}$$

Funcţia $\rho(\mu)$ se calculează din următoarea ecuaţie diferenţială, propusă de L a n d a u şi L i f s h i t z [14]:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 2 - 2\beta(\mu) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu}\left(\sin\theta \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}\mu}\right) \text{pentru } \beta \ll 1 \tag{9}$$

Ecuaţia (9) este supusă restricţiilor de volum constant:

$$\int_{-1}^{1} \beta(\mu)\, \mathrm{d}\mu = 0 \quad \text{(a)} \tag{10}$$

şi de omogenitate a picăturii:

$$\int_{-1}^{\rho} \beta(\mu)\, \mu\, \mathrm{d}\mu = 0 \quad \text{(b)}$$

A c r i v o s şi T a y l o r au obţinut următoarea soluţie a ecuaţiei (9):

$$\beta(\mu) = -\frac{W_e}{960(k+1)^3}\left[243k^3 + 648k^2 + 638k + 200 - \right.$$

$$\left. - 20\frac{\hat{\rho}}{\rho}(k+1)\right] P_2(\mu) \tag{11}$$

în care criteriul Weber este definit astfel:

$$W_e = \frac{\rho v_0^2 R_0 [1 + \beta(\mu)]}{\gamma}$$

Calculul formei picăturii se face iterativ: se presupune picătura sferică, se calculează deformația, se adoptă noua formă și calculul se repetă pînă cînd forma calculată este egală cu forma propusă în cadrul unei iterații. Conturul unei picături de ciclohexanol cu volumul de $3{,}77 \cdot 10^{-2}$ cm^3, care se deplasează cu viteza relativă de 10^{-2} cm/s în apă distilată, calculat cu relația (6) este prezentat în figura 1.

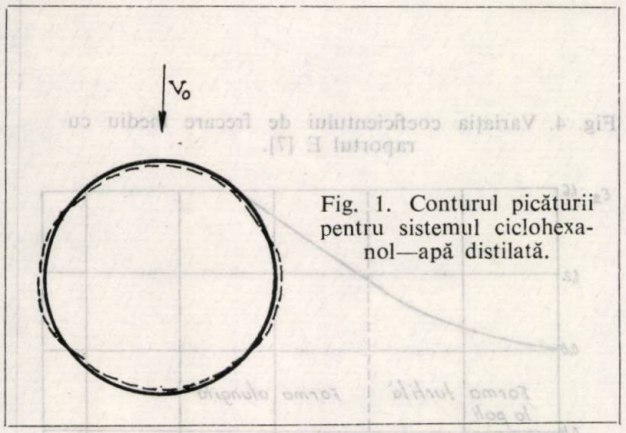


Fig. 1. Conturul picăturii pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată.

Modelul prezentat descrie, în bună concordanță cu datele experimentale [4], conturul picăturilor pînă la valori ale criteriului Reynolds egale cu 25.

b. *Sistem nenewtonian — vîscoelastic*

Contribuția caracterului nenewtonian al fazei continue la deformarea picăturii este descrisă de următoarea expresie, obținută de Wagner și Slattery [5]:

$$\beta(\mu) = \beta(\mu)_{A-T} + \frac{\lambda W_e}{R_e}\,\partial_{0,1} P_2(\mu) + \frac{\lambda^2 W_e}{R_e}\,\beta_{0,2} P_3(\mu) \quad (12)$$

$\beta_{0,1}$ și $\beta_{0,2}$ se calculează cu relațiile:

$$\partial_{0,1} = \frac{1}{80(k+1)^3}\left[19k^2 + 30k + 16 + \frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}\,(15k^3 + 42k^2 + 44k + 24)\right] \quad (a)$$

iar:

$$\beta_{0,2} = \left\{\frac{11}{9450}\,n_7 - \frac{1}{120}\sum_{i=1}^{9}(n+2)(n^2+n-36)\,b_n + \frac{3k+2}{1500(k+1)^4}\left(1+\frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}\right)\left[30k^2-37k-58 + \frac{9}{2}\,\mu_1(3k+2)(k+1)^2\right] + \frac{3k+2}{750(k+1)^2}\,\frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}\left(1+\frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}\right)\cdot\left[15k^2 - 5k + 16 + \frac{9}{2}\,\mu_1(5k-3)(k+1)^2\right] - \frac{3}{100(k+1)^3}\,\frac{\varnothing_1\varnothing_6}{\varnothing_3^2}\,[27k^3 + 42k^2 - 20k - 24] + \frac{1}{100(k+1)^3}\,\frac{\varnothing_1\varnothing_4}{\varnothing_3^2}\,(603k+20) - \frac{1}{100(k+1)^3}\cdot\frac{\varnothing_1\varnothing_5}{\varnothing_3^2}\,[81k^3 + 126k^2 - 51k - 56]\right\} P_3(\mu) \quad (b) \quad (13)$$

Conturul unei picături de ciclohexanol cu volumul de $3{,}77 \cdot 10^{-2}$ cm^2, deplasîndu-se cu viteza de 10^{-2} cm/s într-o soluție apoasă de poliacrilamidă cu $\varnothing_1 = 98$ cP, calculat cu relația (12), este prezentat în figura 2.

Forma geometrică prin care se aproximează o picătură care se deformează în funcție de proprietățile fizice și hidrodinamica sistemelor în contact au

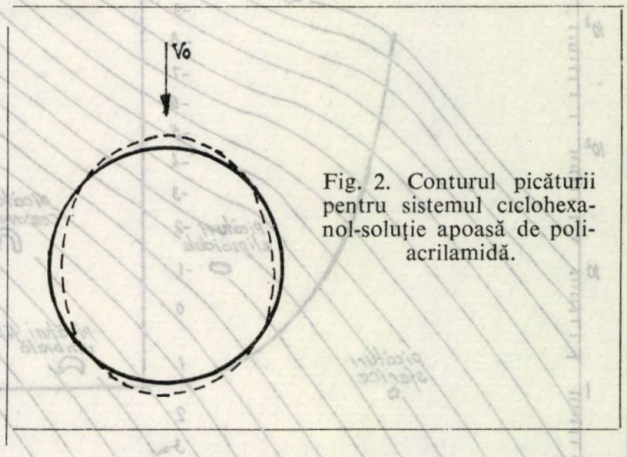


Fig. 2. Conturul picăturii pentru sistemul ciclohexanol-soluție apoasă de poliacrilamidă.

constituit o componentă importantă în activitatea de cercetare teoretică și experimentală, sintetizată în lucrările [7] și [16] și în diagrama din figura 3.

În figura 3, E_0 este criteriul lui Eötvös $E_0 = \frac{g\Delta\rho\, d_e^2}{\gamma}$; M este criteriul lui Morton $M = \frac{g\eta^4\Delta\beta}{\rho^2\gamma^3}$, și Re criteriul lui Reynolds: $\mathrm{Re} = \frac{\rho\, d_e v_0}{\eta}$.

Din analiza diagramei din figura 3 rezultă că picăturile se pot aproxima prin forma sferică dacă forțele generate de tensiunea superficială și de viscozitate depășesc valoric forțele de inerție. Pentru un sistem dat, în care picătura se deformează, volumul acesteia în principal determină forma elipsoidală, oscilantă, de calotă sferică sau „concavă" (tip umbrelă).

Modelul prezentat analizează domeniul de deformare pînă la valori ale criteriului Reynolds egale cu 20, iar în cadrul acestui domeniu descrie forma elipsoidală (turtită la poli sau la ecuator), elipsoidal-concavă și convexă. Pentru picăturile elipsoidale deformarea poate fi prevăzută prin analiza diagramei din figura 4 a coeficientului de frecare funcție de raportul razelor principale ale elipsoidului $E = \frac{a}{b}$.

Semnificația mărimilor a și b este prezentată în figura 5.

Diagrama din figura 4 poate fi utilizată dacă se cunoaște coeficientul de frecare mediu C_D. Pentru lichide newtoniene în curgere se calculează cu formula [3]:

$$C_D = \frac{2\pi(3k+2)}{k+1} + \frac{\mathrm{Re}\,(3k+2)^2}{4(k+1)^2} \quad (14\ a)$$

iar pentru lichide nenewtoniene viscoelastice cu formula [5]:

$$C_D = 2\pi\int_{-1}^{1}(\mu\tau_{rr} - \mu P + \sqrt{1-\mu^2}\,\tau_{r\mu})_{r=R}\,d\mu \quad (14\ b)$$

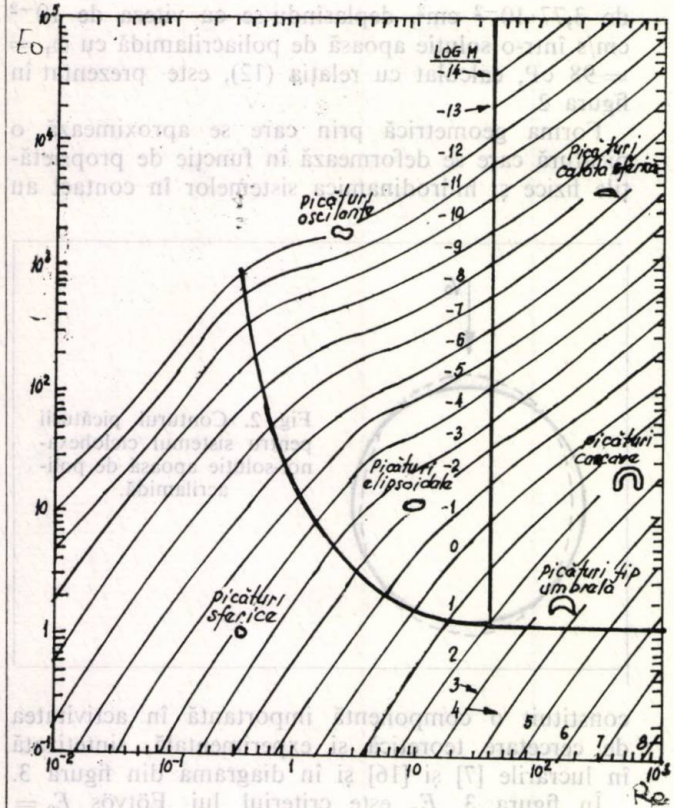


Fig. 3. Diagramă pentru estimarea deformării picăturii în cădere liberă [7].

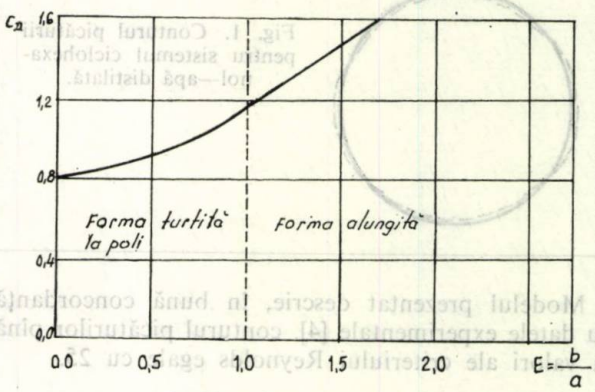


Fig. 4. Variația coeficientului de frecare mediu cu raportul E [7].

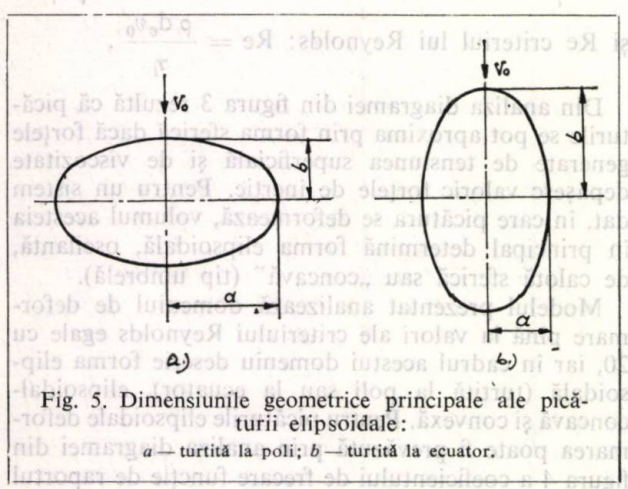


Fig. 5. Dimensiunile geometrice principale ale picăturii elipsoidale:
a — turtită la poli; b — turtită la ecuator.

Integrarea numerică a ecuației de transfer de masă în regim staționar

Ipotezele de lucru și considerațiile prezentate în lucrarea [2] privind formularea și rezolvarea modelului matematic al transferului de masă de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă se extind și la această problemă. Deosebirile intervin în calculul cîmpului de viteze și în adaptarea tehnicii de integrare numerică la noul contur al picăturii.

În ecuația generală de transfer de masă scrisă sub forma:

$$\int_s (cv - D\Delta c)\,\overline{dS} = 0 \qquad (15)$$

cu limitele de integrare:

$$r = R(\theta), \quad c = c_0 \qquad \text{(a)} \quad (16)$$

$$r \to \infty, \quad c \to 0 \qquad \text{(b)}$$

se fac următoarele schimbări:

$$c = \frac{c}{c_0}; \quad v = \frac{v}{v_0}; \quad r = \frac{r}{a} \text{ și } D = \frac{D}{v_0\, a} \qquad (17)$$

Variabilele ecuației prin împărțire la mărimi cunoscute și constante c_0, v_0 și a, în acest mod devin adimensionale.

Raportarea coordonatei radiale la raza ecuatorială ridică probleme la construcția rețelei de discretizare în zona interfeței. Rețeaua se poate construi după forma conturului picăturii. În acest caz, activitatea de integrare este simplă, dar comparația între cîmpul de concentrație din jurul picăturii deformate și sferice este dificilă. S-a preferat construcția unei rețele de discretizare circulare și s-a completat programul de calcul prezentat în lucrarea [2] cu regulile de construcție a rețelei la interfața picăturii.

Rezultatele integrării analizează preponderent deosebirile introduse de noua formă a picăturii în procesul de transfer de masă.

În figura 6 a și 6 b sînt prezentate limitele conturului de definiție al ecuației eliptice de transfer de masă pentru picătura deformată prin turtire la poli, respectiv la ecuator, în comparație cu forma sferică. Conturul prezentat s-a stabilit prin încercări succesive pînă la atingerea domeniului în care rezultatele integrării nu mai au semnificația fizică. Deci, domeniul cuprins între picătură și contur, unde rezultatele au semnifi-

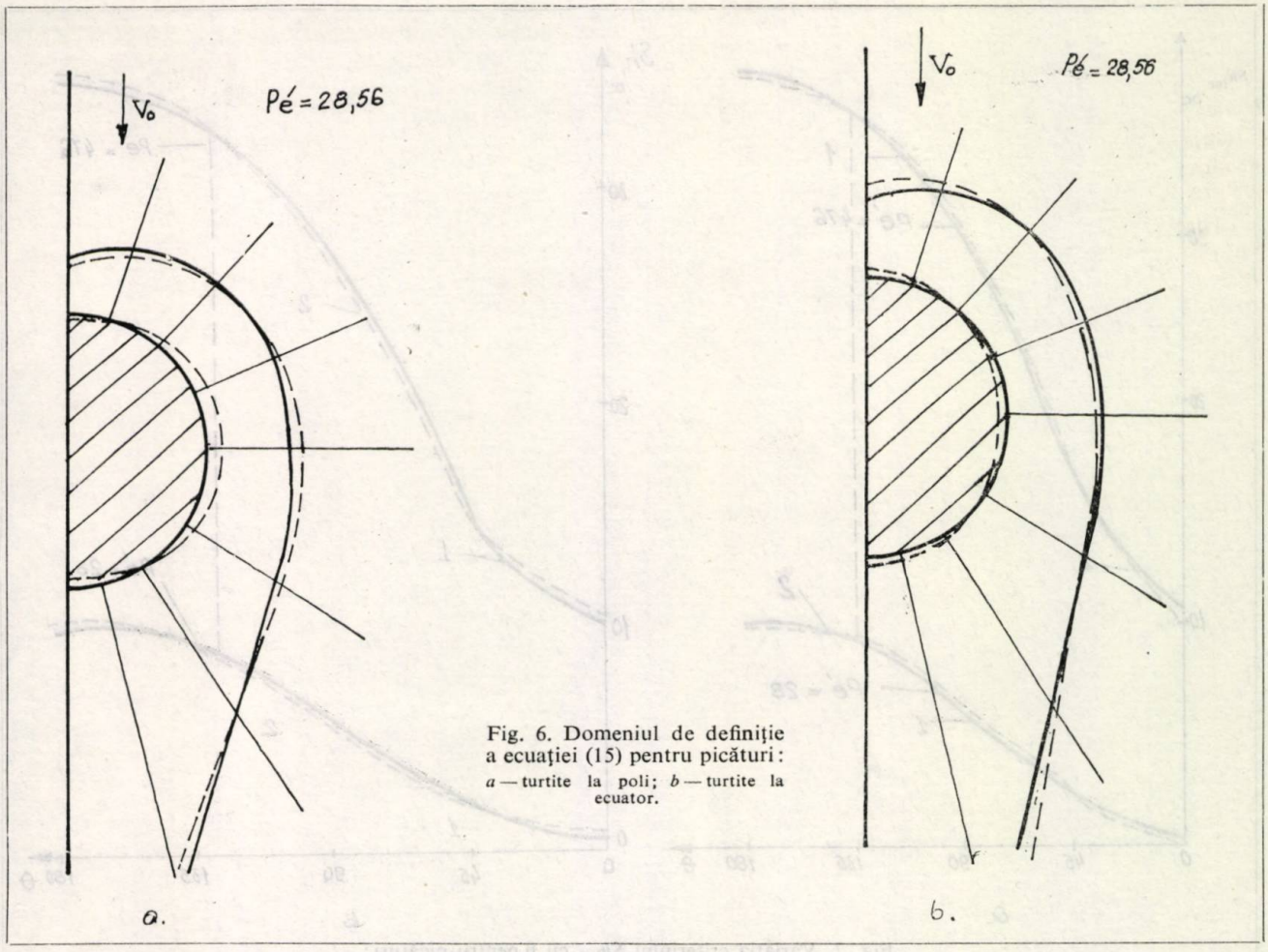


Fig. 6. Domeniul de definiţie a ecuaţiei (15) pentru picături: *a* — turtite la poli; *b* — turtite la ecuator.

caţie fizică, reprezintă suprafaţa de definiţie a ecuaţiei eliptice (15), în care există concentraţie.

Acest aspect, deşi de natură matematică, descrie procesul real în măsura în care ecuaţiile utilizate pentru transferul de masă şi pentru mişcarea fluidelor corespund realităţii. În acest sens, ipotezele acceptate pentru formularea ecuaţiilor de conservare [8, 9, 10] şi simplificările pe care acestea le suportă pentru a fi „accesibile" matematic măresc gradul de idealitate al ecuaţiilor „generale" de transfer de proprietate, dar verificările experimentale ale rezultatelor le recomandă pentru utilizare.

Instabilităţile care apar în rezolvarea ecuaţiei (15) (după conturul schiţat) sînt conţinute în însăşi natura ecuaţiei. Matricea coeficienţilor sistemului algebric de ecuaţii rezultat după discretizare este singulară şi, aşa cum se afirmă în lucrarea [11], în acest caz este vorba despre o problemă tipică pentru capitolul matematic al teoriei catastrofelor. Din acest punct de vedere, conturul figurilor 6a şi 6b reprezintă limita domeniului de aplicabilitate a metodelor numerice clasice de discretizare pe reţea.

Interesantă este variaţia criteriului Sherwood local, definit ca:

$$Sh_{loc} = \frac{\partial c}{\partial r}_{r=R(\theta)} \quad \text{la } \theta = ct \qquad (18)$$

pe direcţia azimutală pentru cele două forme analizate şi prezentate în figurile 7a şi 7b. Se observă că la valori ale criteriului Péclet mai mari (Pé = 476) se accentuează deosebirile dintre valorile pentru forma sferică şi deformată.

Dependenţa criteriilor Sherwood de Péclet prezentată în figura 8 indică practic valori identice între cele două forme pentru orice valoare a criteriului Péclet şi a criteriului Sherwood, ceea ce înseamnă că pentru cele două forme (sferică şi deformată) coeficienţii de transfer de masă sînt identici.

Rezultatele prezintă o comparaţie pentru sisteme newtoniene deformabile prin turtire la poli sau ecuator şi sferice, considerînd acelaşi coeficient de difuziune. În realitate variaţia proprietăţilor fizice, dar mai ales viscozitatea fazei continue determină legea de deformare a picăturii, dar influenţează invers proporţional coeficientul de transfer de masă prin intermediul coeficientului de difuziune. Importanţa rezultatelor constă în reliefarea deosebirilor care apar atunci cînd picătura este aproximată la forma sferică, neglijîndu-se deformarea.

Pentru sistemele nenewtoniene, dificultăţile de abordare se rezumă, în principal, la calculul coeficientului de difuziune. Informaţiile din literatură din acest domeniu sînt contradictorii [12]. Unii cercetători susţin că în sistemele lichid—lichid nenewtoniene coeficienţii de difuziune nu depind de proprietăţile reologice ale sistemelor în curgere, alţii susţin contrariul şi propun relaţii de dependenţă între coeficienţii de difuziune şi constantele modelului Ostwald de Waele. Dificultăţile experimentale în aceste sisteme constau în variaţia în timp a proprietăţilor reologice, variaţie

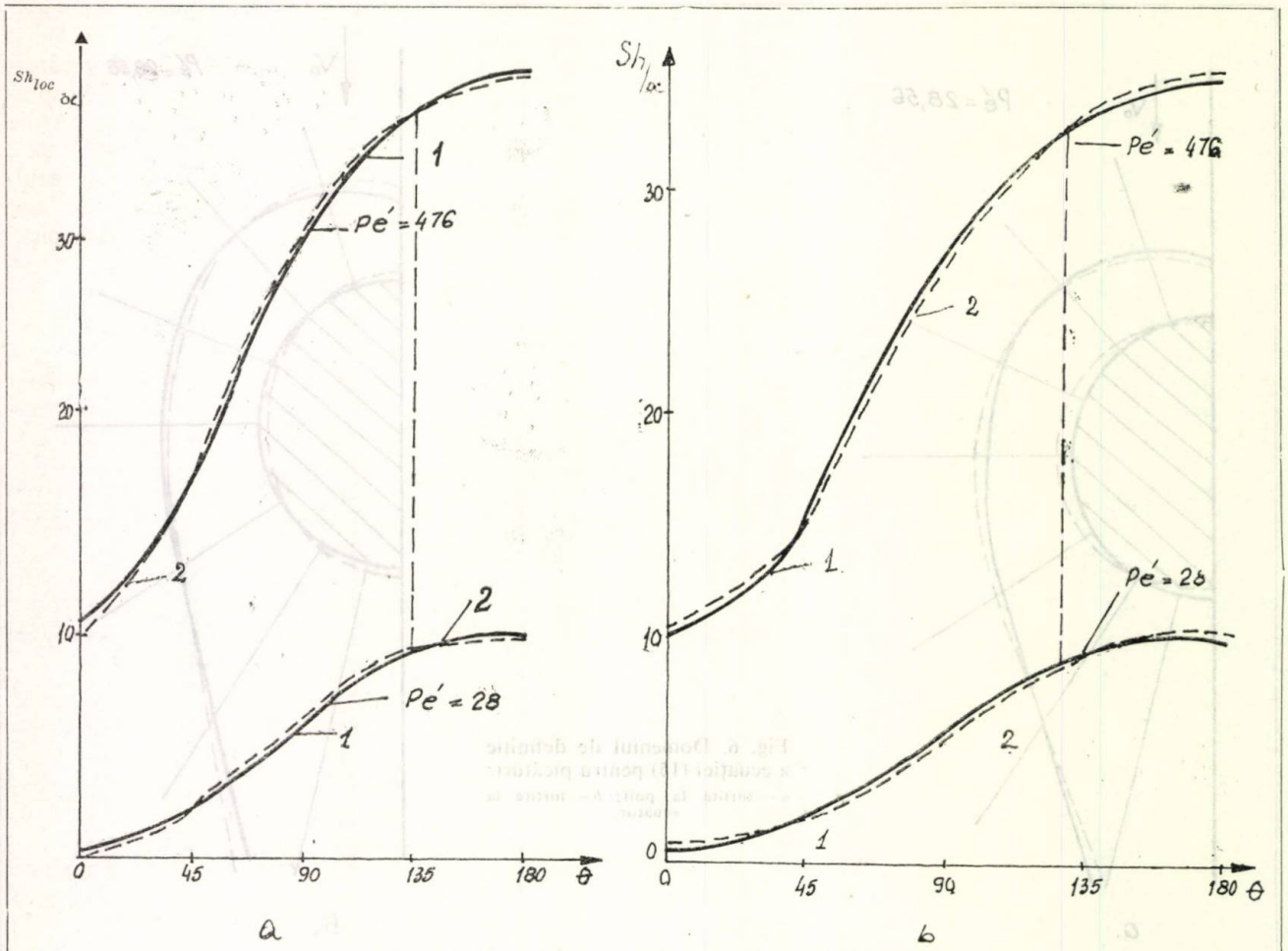


Fig. 7. Variația criteriului Sh_{loc} cu θ pentru picături:
a — turtițe la poli; *b* — turtite la ecuator; *1* — picătură sferică; *2* — picătură deformată

generată de schimbările structurale ale soluțiilor și din suprapunerea efectelor secundare de modificare a proprietăților fizice ale interfeței, în timp. Variațiile de proprietate nu sînt perceptibile în intervalul a 20—30 min., dar devin esențiale în cursul unei zile de experimentări, durată comparabilă cu aceea pentru măsurarea coeficienților de difuziune. În această lucrare se consideră coeficientul de difuziune dependent de proprietățile reologice ale soluției în care se face difuziunea, valoarea acestuia se calculează cu formulele clasice pentru sistemele ideale lichid—lichid, utilizînd pentru viscozitatea dinamică a fazei continue viscozitatea aparentă a soluției determinată din reograme experimentale [13]. Comparația între rezultatele obținute prin integrare numerică pentru forma sferică și picături deformate conduce la aceleași concluzii pentru sistemele nenewtoniene, ca și pentru sistemele newtoniene.

Integrarea numerică a ecuației de transfer de masă în regim nestaționar

Evoluția în timp a cîmpului de concentrație din jurul picăturii se obține, așa cum s-a prezentat în lucrarea [15], prin integrarea numerică a ecuației de transfer de masă scrisă sub formă integro-diferențială:

$$\int_S (cv - D\Delta c)\,\mathrm{d}S = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_V c\,\mathrm{d}V \qquad (19)$$

cu următoarele limite de integrare:

$$\text{la } \tau \geqslant 0 \quad r = R(\theta), \quad c = c_0 \qquad \text{(a)} \quad (20)$$

$$\text{și la } \tau > 0 \quad r \to \infty, \quad c \to 0 \qquad \text{(b)}$$

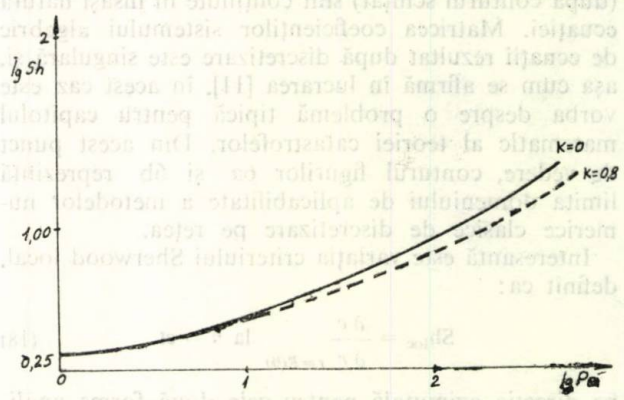


Fig. 8. Dependența Sh de Pé pentru picături:
— sferice; - - - deformate la $k = 0{,}8$.

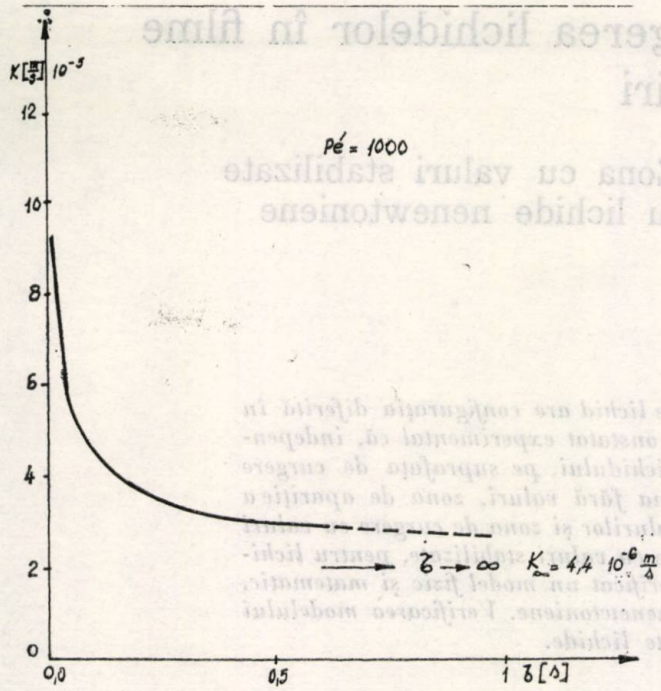


Fig. 9. Variaţia coeficientului momentan de transfer de masă în timp.

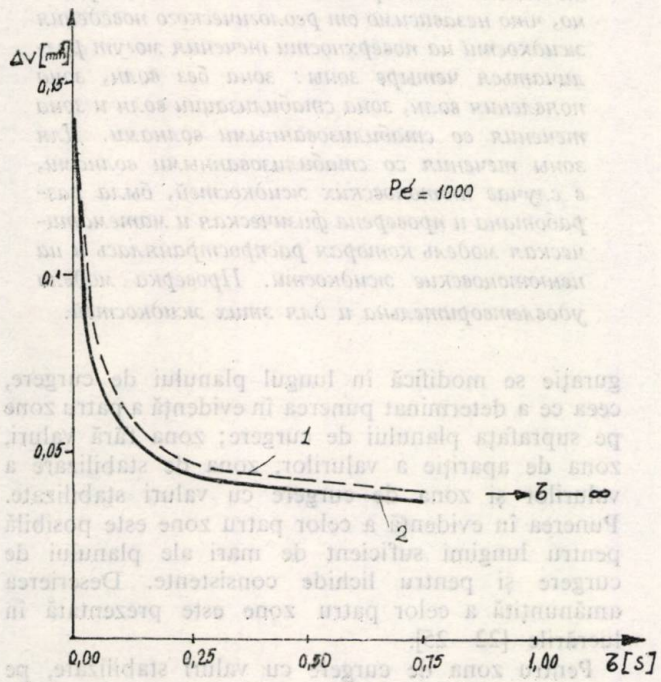


Fig. 10. Variaţia în timp a volumului de substanţă transferat:
1 — picătură deformată; *2* — picătură sferică.

Consideraţiile făcute în lucrarea [15] privind calculul cîmpului de viteze şi al concentraţiei la interfaţă se extind şi la rezolvarea acestei probleme. Programul de calcul utilizat în lucrarea [15] se completează cu subrutinele de calcul numeric al ariei laterale şi volumului picăturii deformate.

În figurile 9 şi 10 sînt prezentate variaţia coeficientului momentan de transfer de masă, respectiv cantitatea de substanţă transferată în timp. În primele momente de desfăşurare a procesului, coeficientul momentan de transfer de masă nu este influenţat de deformarea picăturii. În schimb, cantitatea de substanţă transferată este mai mare pentru picături deformate decît pentru cele sferice, deoarece suprafaţa de contact prin deformare se măreşte. Ariile laterale ale picăturilor prezentate în figurile 1 şi 2 obţinute prin integrarea numerică a suprafeţei rezultate din rotirea în jurul axei θ a semiconturului sînt cu 0,19%, respectiv 0,27% mai mari decît aria picăturii sferice.

Concluzii

Modelul matematic prezentat, cu consideraţiile şi ipotezele acceptate şi testat pentru picături care se deformează prin turtire la poli sau ecuator, a demonstrat că:

— indiferent de forma simetrică de deformare, coeficientul de transfer de masă este o constantă pentru un sistem dat;

— aproximarea picăturilor la forma sferică micşorează aria de contact luată în calcule şi conduce, implicit în activitatea experimentală, la valori mai mari ale coeficientului de transfer de masă.

Lista de notaţii

c — concentraţie;
c_0 — concentraţia la interfaţă;
d_e — diametrul echivalent;
D — coeficientul de difuziune;
g — acceleraţia gravitaţională;
k — raportul între viscozităţile dinamice ale fazei disperse şi continue;
K — coeficientul de transfer de masă;
P — presiunea;
Pé — criteriul Péclet $Pé = \frac{w \cdot d}{D}$;
r — coordonata radială;
R_0 — raza picăturii sferice;
S — suprafaţa;
v_0 — viteza fazei continue;
V — volumul;
η — viscozitatea dinamică;
ψ, Ψ — funcţia de curent;
γ — tensiunea superficială;
λ — numărul lui Weisemberg;
μ — cos θ;
θ — coordonata azimutală;
τ — timpul;
τ_{rr}, $\tau_{r\mu}$ — tensorii tensiunii tangenţiale.

Bibliografie

1. FLOAREA, O., FLUIERAŞU, C. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **12**, 1985, p. 1 134.
2. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **10**, 1985, p. 930.
3. TAYLOR, T. D., şi ACRIVOS, A. C.E.S., **19**, 1964, p. 466.
4. WELLEK, R. M., AGRAWAL, A. K. şi SKELLAND, A. H. P. A.I.Ch. E. J., **12**, 1966, p. 854.
5. WAGNER, M. şi SLATTERY, J. C. A.I.Ch.E.J., **17**, 1971, p. 1 198.
6. WASSERMAN, M. L. şi SKELLAND, J. C. A.I.Ch.E.J., **17**, 1971, p. 1 310.
7. CLIFF, R., GRACE, J. R., şi WEBER, M. E. ,,Bubbles, drops and particles", Academic Press, New York, 1978.
8. LAZĂR, D., ,,Principiile mecanicii mediilor continue", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
9. SLATTERY, J. C. ,,Momentum, energy and mass transfer in continua", Mc. Graw Hill, New York, 1970.
10. TRUESDELL, C. şi NOLL, C. ,,The non linear field theorie of mechanics", Handbuch der Physik III/3, Springer, Verlag, Berlin, 1965.
11. POSTON, T. şi STEWART, I. ,,Teoria catastrofelor şi aplicaţiile ei", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
12. MIHAI, M. Teză de doctorat, I.P.B., 1984.
13. FLOAREA, O., MIHAI, M. şi JINESCU, Gh. Rev. Chim. (Bucureşti), **8**, 1974, p. 124.
14. LANDAU, L., şi LIFCHITZ, E., ,,Mécanique des fluides", Ed. Mir, Moscova, 1971.
15. FLOAREA, O., şi MIHAI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **1**, 1986, p. 51.
16. FLOAREA, O. şi DIMA, R., ,,Transfer de masă şi utilaje specifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.

RADU Z. TUDOSE
FLORIN VITAN

Curgerea lichidelor în filme subțiri

IV. Zona cu valuri stabilizate pentru lichide nenewtoniene

C.Z.: 532.13

Suprafața unui film descendent de lichid are configurația diferită în lungul planului de curgere. S-a constatat experimental că, independent de comportarea reologică a lichidului, pe suprafața de curgere pot fi evidențiate patru zone: zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona de curgere cu valuri stabilizate. Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate, pentru lichidele newtoniene, s-a elaborat și verificat un model fizic și matematic, care s-a extins și pentru lichidele nenewtoniene. Verificarea modelului este satisfăcătoare și pentru aceste lichide.

The surface of the downword liquid film has a different configuration in the length of the flowing plane. Irrespective of the rheological behaviour of the liquid, there are four areas on the flow area: the waveless area, the wave formation area, the wave stabilization area and the area of the stabilized flow of the waves. For the Newtonian liquids in the stabilized wave area a physical and mathematical model was elaborated and checked and expanded to the non-Newtonian liquids as well. The tests done on this model is satisfactory for these liquids.

Поверхность низспускающейся жидкой пленки имеет разную конфигурацию вдоль плоскости течения. Экспериментально костатировано, что независимо от реологического поведения жидкости на поверхности течения могут различаться четыре зоны: зона без волн, зона появления волн, зона стабилизации волн и зона течения со стабилизованными волнами. Для зоны течения со стабилизованными волнами, в случае нютоновских жидкостей, была разработана и проверена физическая и математическая модель которая распространялась и на ненютоновские жидкости. Проверка модели удовлетворительна и для этих жидкостей.

Curgerea lichidelor în filme subțiri este frecvent întîlnită într-o serie de echipamente industriale din chimie sau din alte domenii, datorită avantajelor pe care le prezintă ca urmare a intensificării transferului de masă și de căldură.

Primele studii referitoare la hidrodinamica filmelor subțiri au fost efectuate asupra lichidelor newtoniene. Dezvoltarea industriei de sinteză și de prelucrare a compușilor macromoleculari au impus necesitatea abordării teoretice și experimentale a transferului de impuls, masă și căldură și în filmele subțiri de lichide nenewtoniene. Studiile referitoare la hidrodinamica filmelor subțiri de lichide nenewtoniene sînt relativ recente (după anul 1960) și sînt mult mai reduse la număr decît cele referitoare la curgerea în film a lichidelor newtoniene. O parte din aceste studii sînt prezentate în lucrările [1—21].

Așa cum s-a constatat experimental, peste o anumită valoare limită a debitului, pe suprafața liberă a unui film descendent, apar valuri a căror configurație se modifică în lungul planului de curgere, ceea ce a determinat punerea în evidență a patru zone pe suprafața planului de curgere; zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona de curgere cu valuri stabilizate. Punerea în evidență a celor patru zone este posibilă pentru lungimi suficient de mari ale planului de curgere și pentru lichide consistente. Descrierea amănunțită a celor patru zone este prezentată în lucrările [22—25].

Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate, pe baza observațiilor și măsurătorilor experimentale, s-a elaborat un model fizic al curgerii [24]. Conform acestui model, în această zonă filmul este format dintr-un substrat neted, de grosime constantă, pe suprafața căruia curg „picături" individuale, a căror amplitudine și viteză de deplasare nu se mai modifică în lungul planului. Dimensiunile, frecvența și viteza picăturilor, în această zonă, variază aleator între limite care depind de fenomenele din zona anterioară, de viscozitatea lichidului și de debit. Picăturile în deplasare pe suprafața substratului induc în interiorul acestuia perturbații periodice ale vitezei de curgere. Așa cum s-a constatat experimental, acest model

Lucrarea a fost comunicată la Simpozionul tehnico-științific organizat de IITPIC — Iași, oct, 1983

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE și dr. ing. FLORIN VITAN, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

fizic este valabil, atît în cazul lichidelor newtoniene, cît şi al celor nenewtoniene.

Pe baza acestui model fizic, pentru lichidele newtoniene s-a stabilit modelul matematic al curgerii în zona cu valuri stabilizate [24], care a fost verificat experimental [25].

Deoarece pentru lichidele nenewtoniene ecuaţiile diferenţiale ale impulsului sînt mult mai complicate, nu s-a putut stabili modelul matematic al curgerii acestor lichide în zona cu valuri stabilizate prin integrarea analitică a ecuaţiilor impulsului, aşa cum s-a procedat în cazul lichidelor newtoniene. De aceea, s-au extins rezultatele obţinute pentru curgerea lichidelor newtoniene şi la curgerea lichidelor nenewtoniene, cu adaptarea corespunzătoare a unor parametri. În acest fel, pentru calculul vitezei medii în substratul neted perturbat se utilizează relaţia:

$$\bar{v} = v_0 \left[1 + A \frac{(\sin \alpha + \operatorname{sh} \alpha)\ (\operatorname{ch} \alpha - \cos \alpha)}{\pi \alpha\ (\sin^2 \alpha + \operatorname{sh}^2 \alpha)} \right] \quad (1)$$

în care, însă, viteza medie în substratul neperturbat, v_0, se calculează cu relaţia valabilă pentru lichidele care respectă legea puterii:

$$v_0 = \frac{n}{2n+1} \left(\frac{\rho g}{K} \right)^{1/n} h_0^{(n+1)/n} \quad (2)$$

iar parametrul α din ecuaţia (1) are expresia:

$$\alpha = \sqrt{\frac{Bf'\pi}{2} \left(\frac{\rho h_0^2}{K} \right)^{1/(2-n)}} \quad (3)$$

Amplitudinea adimensională A se calculează tot ca raport între viteza de deplasare a picăturilor v_p şi viteza la suprafaţa liberă a substratului neperturbat v_M:

$$A = \frac{v_p}{v_M} \quad (4)$$

în care v_M este dat de relaţia:

$$v_M = \frac{2n+1}{n+1} v_0 \quad (5)$$

Grupul adimensional din paranteza dreaptă a ecuaţiei (1) s-a notat cu F şi s-a denumit factor perturbator al curgerii în substrat:

$$F = A \frac{(\sin \alpha + \operatorname{sh} \alpha)\ (\operatorname{ch} \alpha - \cos \alpha)}{\pi \alpha\ (\sin^2 \alpha + \operatorname{sh}^2 \alpha)} \quad (6)$$

iar ecuaţia (1) se scrie în forma:

$$\bar{v} = v_0 (1 + F) \quad (7)$$

Viteza medie calculată cu relaţia (7) se utilizează pentru calculul debitului volumic în substratul perturbat, cu relaţia:

$$M_v = \bar{v} B h_0 \quad (8)$$

Grosimea substratului neted h_0 se calculează pe baza modelului propus de Chu şi Dukler [27], conform căruia substratul are grosimea egală cu cea a unui film antrenat de o suprafaţă solidă trasă continuu dintr-o baie de lichid. Deoarece formarea filmelor pe suprafeţe solide în acest mod are numeroase aplicaţii practice, literatura de specialitate prezintă o serie de lucrări în care sînt date relaţii de calcul ale grosimii filmului, atît pentru lichide newtoniene cît şi pentru cele nenewtoniene.

Deoarece viteza şi frecvenţa picăturilor variază aleator, valorile mărimilor A şi α din relaţiile (1) şi (6) se vor considera mediile statistice ale măsurătorilor experimentale.

Obiectivul acestei lucrări îl constituie verificarea experimentală a modelului fizic şi matematic al curgerii în zona cu valuri stabilizate, stabilit pentru lichide newtoniene şi care a fost extins şi adaptat şi pentru curgerea lichidelor nenewtoniene.

1. Partea experimentală

Instalaţia experimentală şi tehnica de lucru a fost prezentată detaliat în lucrarea [25]. Cercetările experimentale s-au efectuat cu soluţii apoase de carboximetilceluloză (CMC) de concentraţii cuprinse între 1,63—0,945%. Determinările s-au realizat la temperaturi cuprinse între 16—19°C şi la debite de curgere cuprinse între 0,7844—1,5080 m³/hm.

2. Prelucrarea rezultatelor experimentale

Comportarea reologică a soluţiilor de CMC a fost studiată cu ajutorul unui reoviscozimetru RHEOTEST — 2, constatîndu-se că soluţiile au comportare pseudoplastică, ce poate fi descrisă cu legea puterii a lui Ostwald — de Waele, dată de relaţia:

$$\tau_{yx} = K \dot{\gamma}_{yx}^n \quad (9)$$

în care n reprezintă indicele de curgere iar K este indicele de consistenţă. Constantele de material n şi K s-au determinat din datele care dau dependenţa efortului de forfecare τ_{yx} de viteza de deformare $\dot{\gamma}_{yx}$. Datele experimentale au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, după liniarizarea (prin logaritmare) ecuaţiei (9). Dependenţa $\tau_{yx} = f(\dot{\gamma}_{yx})$ s-a stabilit la diverse temperaturi. Valorile lui n şi K la temperaturile la care s-au efectuat determinările sînt prezentate în tabelul 1. În acelaşi tabel, sînt date şi valorile coeficienţilor de corelaţie.

Analizînd datele din tabelul 1, se constată că indicele de curgere este, practic, independent de temperatură, iar abaterea de la comportarea newtoniană se amplifică cu creşterea concentraţiei. Pentru o temperatură dată, valoarea lui n s-a luat egală cu media aritmetică a valorilor din tabelul 1. Dependenţa indicelui de consistenţă de temperatură s-a corelat cu relaţia [26]:

$$K = K_0 e^{-T_0/T_0} \quad (10)$$

Tabelul 1

CONSTANTELE DE MATERIAL DIN MODELUL OSTWALD — DE WAELE. LA DIFERITE TEMPERATURI, PENTRU SOLUȚIILE APOASE DE CMC.

Soluția	T, °C	K, Ns^n/m^2	n,		r,
CMC-1,63%	15,5	3,1432	0,63548	0,63899	0,998
	20,3	2,7130	0,63631		0,997
	25,2	2,3609	0,64015		0,997
	30,1	2,0318	0,64403		0,999
CMC-1,24%	15,4	0,7488	0,71623	0,71615	0,999
	20,2	0,6461	0,71590		0,999
	25,1	0,5515	0,71770		0,999
	30,0	0,4874	0,71485		0,999
CMC-0,945%	15,2	0,2135	0,77571	0,77489	0,999
	20,1	0,1765	0,77653		0,999
	24,7	0,1570	0,77124		0,999
	29,6	0,1330	0,77601		0,999

în care K_0 este consistența la temperatura de referință T_0, iar A este un parametru care caracterizează influența temperaturii asupra consistenței.

Datele experimentale au fost corelate prin metoda celor mai mici pătrate, valorile mărimilor T_0, K_0 și A, precum și ale coeficienților de corelație fiind date în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII A ȘI K_0 DIN (10), PENTRU CELE TREI SOLUȚII DE CMC.

Soluția	T_0, °C	K_0, Ns^n/m^2	A	r
CMC-1,63%	15,5	3,1432	0,46084	—0,999
CMC-1,24%	15,4	0,7488	0,45719	—0,998
CMC-0,945%	15,2	0,2135	0,48861	—0,997

Tot experimental, s-au determinat și tensiunile superficiale ale soluțiilor, prin măsurarea cu un catetometru a ascensiunilor lichidului în capilare calibrate. Datele experimentale, corelate prin metoda celor mai mici pătrate, au condus la relații de forma:

$$\sigma = \sigma_0 - a\,T \qquad (11)$$

Valorile lui σ_0 și a sînt prezentate în tabelul 3.

Densitatea soluțiilor la diferite temperaturi s-a determinat picnometric, utilizîndu-se pentru variația densității în funcție de temperatură relații de forma generală:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta\,(T - T_0)} \qquad (12)$$

în care ρ_0 este densitatea la temperatura de referință T_0 iar β este coeficientul de dilatare volumică.

Experimentările s-au efectuat pentru fiecare soluție la trei debite de curgere pe plan, pentru care corespund valorile criteriului Reynolds date în tabelul 4. Criteriul Reynolds s-a calculat cu relația [15]:

$$Re = \frac{12\,n}{2\,n+1}\,\frac{M_{vT}}{Bh'_0\,g}\left(\frac{\rho h'_0\,g}{K}\right)^{1/n} \qquad (13)$$

în care h'_0 este grosimea filmului în zona fără valuri, M_{vT} este debitul volumic total de lichid de pe plan,

Tabelul 3

PARAMETRII σ_0 ȘI a, DIN (11), PENTRU CELE TREI SOLUȚII DE CMC.

Soluția	σ_0, N/m	a, N/m °C	r
CMC—1,63%	0,05173	$6{,}7953 \cdot 10^{-4}$	—0,999
CMC—1,24%	0,06303	$9{,}0160 \cdot 10^{-4}$	—0,999
CMC—0,945%	0,07190	$1{,}0742 \cdot 10^{-3}$	—0,997

iar B este lățimea planului de curgere. Valorile mărimilor necesare în relația (13) și ale temperaturilor la care s-au efectuat determinările experimentale sînt prezentate în tabelul 4.

Pentru determinarea grosimilor (minimă și maximă) filmului, s-au efectuat măsurători de frecvență pe grosimea filmului în puncte situate la diferite distanțe față de capătul superior al planului. Ca și în cazul unor determinări similare, efectuate atît cu lichide newtoniene [22, 25] cît și cu lichide nenewtoniene [19], curbele de variație a frecvenței pe grosimea filmului prezintă, la o anumită distanță de la perete, un maxim. În figurile 1—3, sînt prezentate curbele care dau această variație în zona cu valuri stabilizate, pentru cele trei soluții de CMC la trei debite, iar în figurile 4—6, sînt date curbele de variație a frecvenței pe grosime la patru distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția de CMC — 0,945%. Grosimile minimă și maximă ale filmului sînt date de intersecția acestor curbe cu abscisa. Reprezentările de tipul celor din figurile 4—6 s-au utilizat pentru trasarea variației grosimilor minimă și maximă pe direcția de curgere. Astfel de reprezentări sînt date în figura 7. În figura 7 s-au reprezentat variația grosimilor minimă și maximă pentru un singur debit de curgere și pentru o singură soluție (CMC—1,63%). Din figura 7, rezultă că variația cea mai importantă a grosimilor, în special a grosimii maxime are loc în zona cu valuri periodice, iar, în zona cu valuri stabili-

Tabelul 4

VALORILE CRITERIULUI *Re* ŞI CONDIŢIILE ÎN CARE S-AU EFECTUAT EXPERIMENTĂRILE

Soluţia	M_{vT}, m³/s	T, °C	h_0', m	ρ, kg/m³	K, Ns^n/m²	n	Re
CMC 1,63%	$9{,}7885 \cdot 10^{-5}$	15,4	$4{,}37 \cdot 10^{-3}$	1 023,84	3,1525	0,63899	1,57
	$1{,}2914 \cdot 10^{-4}$	15,8	$4{,}60 \cdot 10^{-3}$	1 023,68	3,1152		2,18
	$1{,}3708 \cdot 10^{-4}$	16,0	$5{,}59 \cdot 10^{-3}$	1 023,60	3,0968		2,61
CMC 1,24%	$9{,}9615 \cdot 10^{-5}$	19,0	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	1 021,65	0,6687	0,71615	7,63
	$1{,}1459 \cdot 10^{-4}$	18,5	$2{,}80 \cdot 10^{-3}$	1 021,82	0,6785		9,43
	$1{,}5506 \cdot 10^{-4}$	20,0	$3{,}01 \cdot 10^{-3}$	1 021,32	0,6499		13,13
CMC 0,945%	$1{,}0999 \cdot 10^{-4}$	18,5	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$	1 019,37	0,1920	0,77489	26,67
	$1{,}3298 \cdot 10^{-4}$	18,5	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	1 019,37	0,1920		33,08
	$1{,}6953 \cdot 10^{-4}$	16,6	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$	1 019,77	0,2041		41,22

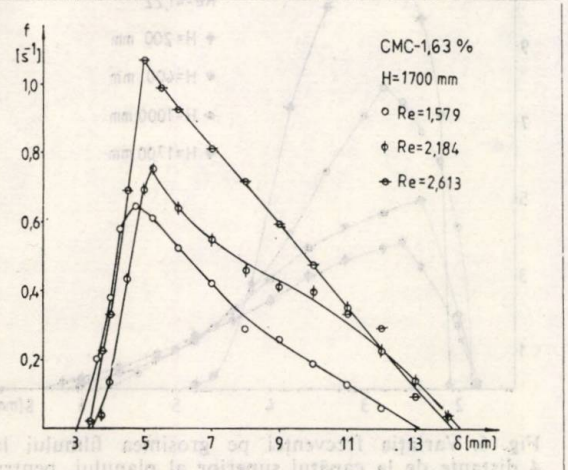


Fig. 1. Variaţia frecvenţei pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluţiei CMC-1, 63%.

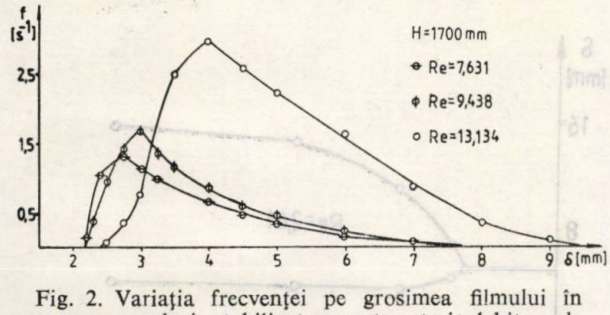


Fig. 2. Variaţia frecvenţei pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluţiei CMC-1,24%.

zate, acestea rămîn practic constante. Pentru celelalte soluţii, la toate debitele s-au obţinut curbe asemănătoare. Grosimea substratului neted, necesară pentru verificarea modelului curgerii în zona cu valuri stabilizate, este tocmai grosimea minimă a filmului în această zonă. Această grosime s-a comparat cu grosimea teoretică, calculată pe baza modelului propus de Chu şi Dukler.

Pentru soluţiile cu consistenţa mai mică (CMC—1,24% şi —0,945%), pentru care criteriul capilarităţii *Ca* are valoarea mai mică decît 3, grosimea substratului s-a calculat cu relaţia stabilită de Gutfinger şi Tallmadge [28]:

$$h_0 = \left[\left(\frac{2n+1}{n} \right)^{2n} \left(\frac{0{,}646 - 0{,}76 \ln n}{\sqrt{2}} \right)^3 \cdot \frac{K^2 v_p^{2n}}{\sqrt{\sigma}\,(\rho g)^{3/2}} \right]^{1/(2n+1)} \tag{14}$$

Pentru soluţia de CMC—1,63%, mult mai consistentă decît celelalte soluţii, pentru care criteriul capilarităţii este mai mare decît 3, s-a utilizat relaţia [28]:

$$Ca = \frac{8\, D^{(4-n)(n+1)/n}}{b^6 (2n+1)^4 \left(1 - D^{\frac{n+1}{n}} \right)^4} \tag{15}$$

în care *Ca* este criteriul capilarităţii definit prin relaţia:

$$Ca = \frac{h_0^{1-n} v_p^n K}{\sigma} \tag{16}$$

iar D este grosimea adimensională a substratului, dată de relaţia:

$$D = h_0 \left(\frac{\rho g}{K v_p^n} \right)^{1/(n+1)} \tag{17}$$

Parametrul b din ecuația (15) este tabelat în funcție de indicele de curgere [28]. Deoarece rezolvarea ecuației (15) presupune utilizarea unei metode numerice programabilă pe calculator, pentru evitarea complicării programului prin introducerea unei subrutine de iterpolare, s-au corelat datele tabelate cu ajutorul relației:

$$b = \frac{0{,}071305\, n + 0{,}80720}{1{,}6662\, n - 0{,}29983} \quad (r = -0{,}999) \qquad (18)$$

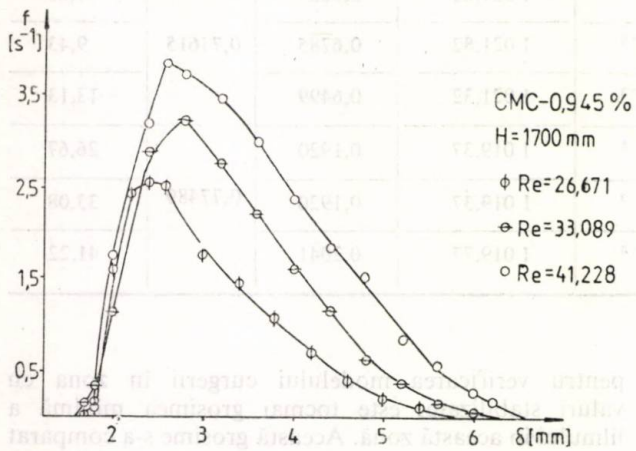


Fig. 3. Variația frecvenței pe grosimea filmului în zona cu valuri stabilizate, pentru trei debite ale soluției CMC-0,945%.

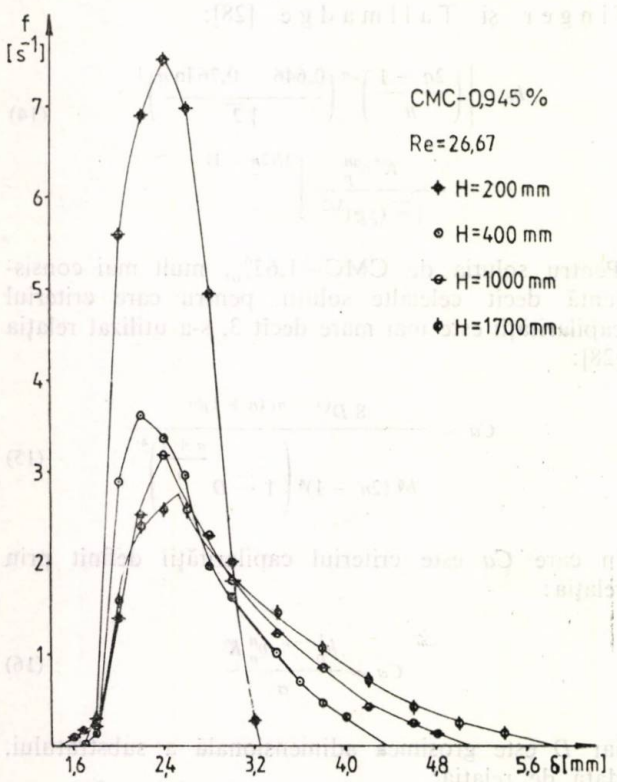


Fig. 4. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0,945% la $Re = 26{,}67$.

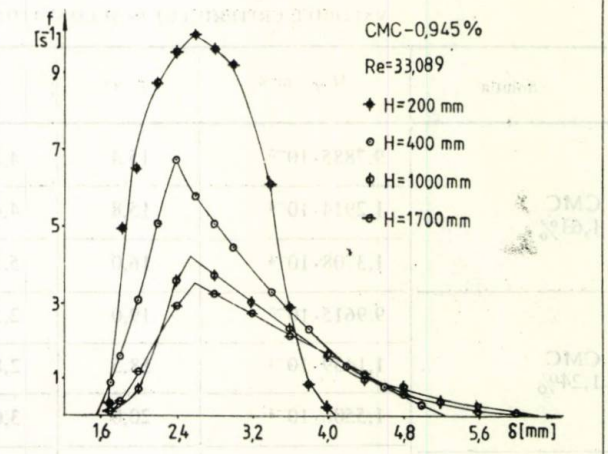


Fig. 5. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0,945% la $Re = 33{,}08$.

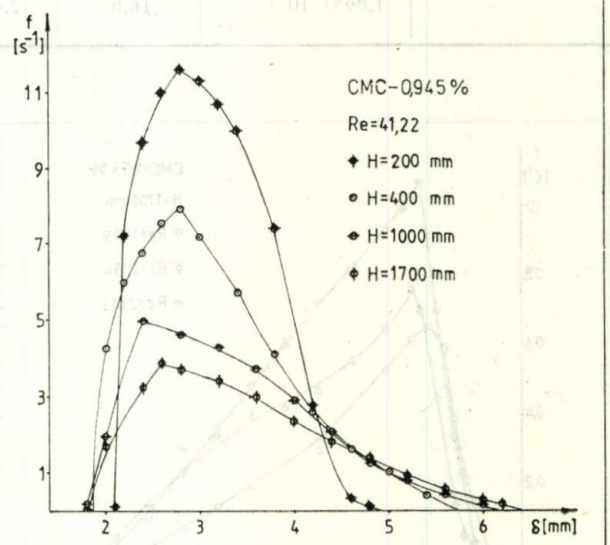


Fig. 6. Variația frecvenței pe grosimea filmului la 4 distanțe de la capătul superior al planului, pentru soluția CMC-0945% la $Re = 41{,}22$.

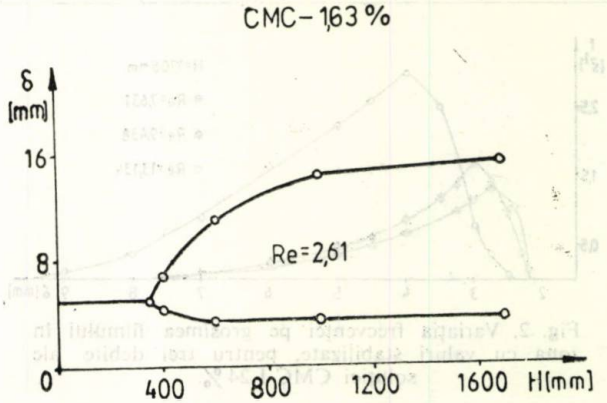


Fig. 7. Variația grosimilor minimă și maximă, în lungul planului, pentru soluția CMC-1,63%, la $Re = 2{,}61$.

Deoarece dimensiunile, viteza şi frecvenţa picăturilor, în zona cu valuri stabilizate, au valori aleatoare, pentru mărimile A, α, şi v_p din relaţiile (1), (4), (6), (14), (16) şi (17) se vor considera valorile medii statistice.

Utilizînd tehnica cinematograflcă, s-au determinat experimental vitezele picăturilor, frecvenţele şi dimensiunile lor, stabilindu-se distribuţia statistică a acestor mărimi şi valorile lor medii statistice. Dimensiunea picăturilor s-a exprimat prin lăţimea lor l, uşor de măsurat de pe proiecţiile peliculei cinematografice. Din măsurătorile efectuate, s-a constatat că, pentru aceeaşi soluţie, picăturile cu aceleaşi dimensiuni şi se deplasează cu aceeaşi viteză. Din acest motiv, s-au stabilit corelaţii între viteza cu care se deplasează picăturile pe suprafaţa substratului neted şi lăţimea lor, de forma generală:

$$v_p = M\, l^q \tag{19}$$

în care v_p este exprimată în m/s, iar l în mm. Valorile constantelor M şi q, stabilite prin analiza de regresie a unui volum mare de date pentru cele trei soluţii sînt date în tabelul 5. În acelaşi tabel, sînt date şi valorile coeficienţilor de corelaţie, care atestă că relaţiile stabilite corelează foarte bine datele experimentale.

Rezultatele asupra măsurătorilor dimensiunilor, frecvenţei şi vitezelor picăturilor, efectuate pentru un singur debit cu soluţia CMC−1,63% sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTELOR M ŞI q DIN (19), PENTRU CELE TREI SOLUŢII DE CMC.

Soluţia	M	q	r
CMC−1,63%	$5{,}5449\ 10^{-5}$	2,6378	0,982
CMC−1,24%	$1{,}2854\ 10^{-4}$	2,4778	0,983
CMC−0,945%	$5{,}17182\ 10^{-4}$	2,1554	0,987

În tabelul 6, N' reprezintă numărul picăturilor de o anumită dimensiune, iar N este numărul total de picături măsurate în timpul t. Prin urmare, raportul $f_i\ (l_i) = N'/N$ reprezintă frecvenţa de apariţie a picăturilor cu lăţimea l_i (cu viteza v_{pi}). Aceasta este utilizată pentru calculul valorilor medii statistice ale amplitudinii adimensionale A, ale vitezei picăturilor v_p şi ale parametrului α, cu relaţiile:

$$A = \sum A_i f_i (l_i) \tag{20}$$

$$v_p = \sum v_{pi} f_i (l_i) \tag{21}$$

$$\alpha = \sum \alpha_i f_i (l_i) \tag{22}$$

Mediile statistice ale mărimilor A, v_p şi α, precum şi valorile factorului perturbator F, calculate cu relaţia (6), sînt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 6

DISTRIBUŢIA DIMENSIUNILOR, FRECVENŢELOR, VITEZELOR PICĂTURILOR ŞI PARAMETRILOR A ŞI α, ÎN ZONA CU VALURI STABILIZATE, PENTRU SOLUŢIA CMC-1,63%, LA $Re = 1{,}57$.

l_i, mm	$f_i = N'/t$, s^{-1}	$f_i' = f_i/B$, $s^{-1}m^{-1}$	v_{pi}, m/s	$A_i = \frac{v_{pi}}{v_M}$	$f_i(l_i) = N'/N$	α_i
19,17	0,410	1,368	0,134	3,080	0,0560	0,096
19,86	0,342	1,140	0,147	3,379	0,0467	0,088
20,54	0,547	1,125	0,160	3,678	0,0747	0,111
21,23	0,889	2,965	0,175	4,022	0,1214	0,141
21,91	0,342	1,140	0,190	4,381	0,0467	0,088
22,60	0,547	1,825	0,207	4,758	0,0747	0,111
23,28	0,615	2,053	0,231	5,310	0,0841	0,118
23,97	0,752	2,509	0,241	5,540	0,1028	0,130
24,65	1,026	3,422	0,260	5,977	0,1401	0,152
25,34	0,752	2,509	0,279	6,413	0,1028	0,130
26,02	0,273	0,912	0,300	6,896	0,0373	0,078
26,71	0,342	1,140	0,321	7,379	0,0467	0,088
27,39	0,479	1,596	0,343	7,885	0,0654	0,104

Tabelul 7

VALORILE MEDII STATISTICE ALE MĂRIMILOR A, α ȘI v_p

Soluția	Re	A	v_p, m/s	α	F
CMC-1,63%	1,57	4,7690	0,2074	0,1190	1,5179
	2,18	4,9442	0,2571	0,1476	1,5732
	2,61	4,6626	0,2643	0,1594	1,4836
CMC-1,24%	7,63	2,0052	0,2291	0,1680	0,6382
	9,43	1,9355	0,2420	0,1866	0,6158
	13,13	1,8880	0,2924	0,2236	0,5986
CMC-0,945%	26,67	1,7669	0,3445	0,2598	0,5622
	33,08	1,7059	0,3838	0,2830	0,5428
	41,22	1,8394	0,4672	0,2957	0,5852

Cu valorile lui F din tabelul 7, s-au calculat vitezele medii în substratul neted perturbat, utilizînd relația (7). Grosimile teoretice ale substratului, necesare calculării debitului volumic teoretic din substrat, s-au determinat folosind expresiile date de relațiile (14) și (15). Valorile mărimilor necesare în relațiile (14) și (15), precum și rezultatele calculelor sînt prezentate în tabelul 8. Pentru soluția CMC—1,63%,

Tabelul 8

GROSIMEA MĂSURATĂ ȘI CEA CALCULATĂ A SUBSTRATULUI NETED

Soluția	Re	Ca	h_{0e}, mm	h_0, mm	$\varepsilon = \frac{h_0 - h_{0e}}{h_{0e}} 100$, %
CMC 1,63%	1,57	2,590	3,10	3,35	8,06
	2,18	3,026	3,30	3,63	10,0
	2,61	3,107	3,40	3,66	7,64
CMC 1,24%	7,63	0,887	2,15	2,27	5,58
	9,43	0,938	2,25	2,37	5,33
	13,13	1,080	2,40	2,58	7,50
CMC 0,945%	26,67	0,500	1,55	1,34	—13,54
	33,08	0,551	1,65	1,43	—13,33
	41,22	0,674	1,80	1,68	—6,66

pentru care criteriul capilarității are valoarea mai mare decît 3, determinarea grosimilor substratului s-a efectuat prin rezolvarea ecuației (15) cu ajutorul metodei numerice Newton — Raphson, programată pe un calculator Felix C-256. Soluția inițială în metoda numerică s-a considerat valoarea grosimii substratului, determinată experimental.

Grosimea teoretică a substratului și viteza medie în substratul neted perturbat au servit la calcularea debitului teoretic în substrat M_v, care s-a comparat cu valoarea măsurată a debitului în substrat $M_{vè}$. Rezultatele asupra debitului în substrat, precum și diferențele relative dintre valorile calculate și cele experimentale sînt prezentate în tabelul 9.

Analizînd rezultatele din tabelul 9, se poate considera că modelul propus pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate descrie satisfăcător curgerea în substrat. Diferențele mai mari între valorile experimentale și cele calculate ale debitului pentru fluide mai consistente pot fi explicate prin rezistența mai mare pe care o opune cuțitul care separă cele două porțiuni de fluid la curgerea în substrat. Această explicație este întărită de valorile pozitive ale erorii relative. De asemenea, eventualele erori experimentale, în special la măsurarea dimensiunilor picăturilor, pot constitui cauza diferențelor constatate.

3. Concluzii

Pentru curgerea lichidelor nenewtoniene în zona cu valuri stabilizate de pe suprafața unui film descendent, s-a extins și adaptat modelul propus pentru lichide newtoniene într-o lucrare anterioară [24]. Verificarea modelului s-a efectuat prin compararea valorii teoretice a debitului de lichid din substratul neted perturbat cu cea măsurată experimental, constatîndu-se o concordanță satisfăcătoare. Determinările experimentale, efectuate cu soluții apoase de CMC de diferite concentrații, confirmă valorile mai mari ale debitului în substrat, în comparație

Tabelul 9

DEBITUL CALCULAT ŞI CEL MĂSURAT ÎN SUBSTRATUL NETED DIN ZONA CU VALURI STABILIZATE.

Soluţia	Re	$\bar{v}$, m/s	M_v, m³/s	M_v, m³/s	$\varepsilon = \frac{M_v - M_{ve}}{M_{ve}} 100$, %
CMC 1,63%	1,57	0,0788	$7,9194 \cdot 10^{-5}$	$6,5369 \cdot 10^{-5}$	21,1
	2,18	0,0963	$1,0487 \cdot 10^{-4}$	$8,4345 \cdot 10^{-5}$	24,3
	2,61	0,1013	$1,1122 \cdot 10^{-4}$	$8,8480 \cdot 10^{-5}$	25,7
CMC 1,24%	7,63	0,1322	$9,0028 \cdot 10^{-5}$	$7,1018 \cdot 10^{-5}$	26,7
	9,43	0,1425	$1,0131 \cdot 10^{-4}$	$8,0659 \cdot 10^{-5}$	25,6
	13,13	0,1747	$1,3521 \cdot 10^{-4}$	$1,0800 \cdot 10^{-4}$	25,1
CMC 0,945%	26,67	0,212	$8,5224 \cdot 10^{-5}$	$8,3325 \cdot 10^{-5}$	2,27
	33,08	0,242	$1,0381 \cdot 10^{-4}$	$1,0139 \cdot 10^{-4}$	2,38
	41,22	0,280	$1,4112 \cdot 10^{-4}$	$1,2567 \cdot 10^{-4}$	12,2

cu valorile calculate pentru filme netede, situaţie explicată prin acţiunea picăturilor în deplasare pe substrat, care induc variaţii ale vitezei de curgere în interiorul acestuia.

Notaţii

A — amplitudinea adimensională a oscilaţiilor de viteză la suprafaţa liberă a substratului
B — lăţimea planului de curgere, m
Ca — criteriul capilarităţii
D — grosimea adimensională a substratului neted
f — frecvenţa picăturilor, s^{-1}
f' — f/B, $s^{-1}m^{-1}$
F — factor perturbator al curgerii în substrat
h'_0 — grosimea filmului în zona fără valuri, m
h_0 — grosimea substratului în zona cu valuri stabilizate, m
K — indice de consistenţă, Ns^n/m^2
l — lăţimea picăturilor, mm
M_v — debitul volumic teoretic în substrat, m^3/s
M_{ve} — debitul volumic experimental în substrat, m^3/s
M_{vT} — debitul volumic total, m^3/s
n — indice de curgere
t — timpul dimensional, s
T — temperatura, °C sau K
v_0 — viteza medie în substratul neted neperturbat, m/s
$\bar{v}$ — viteza medie în substratul perturbat, m/s
v_M — viteza lichidului la suprafaţa liberă a substratului neperturbat, m/s
v_p — viteza medie statistică de deplasare a picăturilor, m/s
α — frecvenţa adimensională
β — coeficient de dilatare volumică, $grad^{-1}$
δ — coordonată dimensională perpendiculară pe direcţia de curgere, mm
ε — eroarea relativă, %
ρ — densitatea kg/m^3
σ — tensiunea superficială, N/m
τ_{yx} — efort tangenţial, N/m^2
γ_{yx} — viteza de forfecare, s^{-1}

Indici:

e — experimental
t — teoretic.

Bibliografie

1. HANSEN, R. S. şi MANN, J. A., J. Appl. Physics, **35**, nr. 1, 1964, p. 152.
2. ASTARITA, G., MARRUCCI, G. şi PALUMBO, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, nr. 4, 1964, p. 333.
3. LIN, S. P., Phys. Fluids, **10**, nr. 1, 1967, p. 69.
4. GUPTA, A. S. şi RAI, L., Proc. Camb. Phil. Soc., **63**, 1967, p. 527.
5. LAI, W., Phys. Fluids, **10**, nr. 4, 1967, p. 844.
6. MUKHERJEE, A., Rev. Roum. Sci. Techn.-Méc. Appl., **13**, nr. 6, 1968, p. 1 097.
7. ZAHORSKI S., Archiwum Mechaniki Stosowanej (Warszawa) **19**, nr. 2, 1969, p. 146.
8. ZAHORSKI, S., Bulletin de L'Academie Polonaise des Sciences, **XVII**, nr. 6, 1969, p. 315.
9. THERIEN, N., COUPAL, B. şi CORNEILLE, J. L., Can. J. Chem. Eng., **48**, nr. 2, 1970, p. 170.
10. RAGHURAMAN, J., I.E. (India) Journal-Ch., **50**, nr. 6, 1970, p. 49,
11. PEEV, G., ELENKOV, D. şi KUNEV, I., Rheol. Acta, **9**, 1970, p. 506,
12. KOTAKE, S. şi WATANABE, S., Bull. J.S.M.E., **13**, nr. 61, 1970, p. 943.
13. YANG, T. M. şi YARBROUGH, D. W., Transactions of the A.S.M.E., nr. 3, 1973, p. 290.
14. BOBOK, E., Periodica Polytechnica — Mechanical Engineering, **17**, nr. 3, 1973.
15. SYLVESTER, N. D., TYLER, J. S. şi SKELLAND, A. P., Can. J. Chem. Eng., **51**, nr. 8, 1973, p. 418.
16. CHENG, D. C. H., Ind. Eng. Chem., Fundam., **13**, nr. 4, 1974.
17. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIC, V. O., The Chemical Engineering Journal, nr. 8, 1974, p. 235.
18. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIC, V. O., A.I.Ch.E.J., **21**, nr. 5, 1975, p. 861.
19. IBĂNESCU, I., Teza de doctorat, Inst. Polit. Iaşi, 1976.
20. CARREAU, P. J., BUI, Q. H. şi LEROUX, P., Rheol. Acta, **18**, 1979, p. 600.
21. YANG, T. M. şi YARBROUGH, D. W., Rheol. Acta, **19**, 1980, p. 432.
22. TUDOSE, R. Z. şi NĂFORNIŢĂ, C., Rev. Roum. Chim., **25**, 1980, p. 155.
23. VITAN, F. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Polit. Iaşi, **XXVIII**, nr. 1—4, 1982, p. 75.
24. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti,) **37**, nr. 2, 1986, p. 132.
25. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Rev. chim. (Bucureşti), **37**, nr. 7, 1986, p. 611.
26. BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C. şi HASSAGER, O., „Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1977.
27. CHU, K. J. şi DUKLER, A. E., A.I.Ch.E., J., **20**, 1974, p. 695.
28. GUTFINGER, C. şi TALLMADGE, J. A., A.I.Ch.E.J., **11**, 1965, p. 403.

Intrat în redacţie: 19.XII.1984

R. S. SAXENA
RESHMA D. PARKIH

Comportarea polarografică a sistemului Cd (II) și Pb (II)—acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic în medii apoase

C.Z.: 541.123.3:543.25

S-a studiat cu ajutorul metodei polarografice complexarea Cd(II) și Pb(II) cu acidul L-2-amino-3-hidroxibutanoic (treonină) în mediu apos la 30 și 40°C (± 0,1°C). S-a constatat că în domeniul de concentrații ale ligandului de 0,0—0,1 M se formează complecși cu rapoartele (ion metalic) : (ligand) de 1 : 1 și 1 :2. S-au calculat valorile constantelor globale de stabilitate pentru reacția de complexare cu ajutorul metodei DeFord și Hume. S-au calculat, de asemenea, parametrii termodinamici.

The complexation of Cd(II) and Pb(II) with L-2-amino-3-hydroxy butanoic acid (THREONINE) was polarographically stustudied in acqueous media at 30° and 40°C (+ 0.1°C). The formation of complexes with metal: ligand ratios of 1:1 and 1:2 is studied in these cases in the concentration range of 0—0.1M. The values of overall stability constants of the complexes were calculated by the DeFord and Hume method. The thermodynamic parameters were also reported.

С помощью полярографического метода изучалось комплексование Cd(II) и Pb(II) с L-2-амино-3-гидроксимасляной кислотой (треонин) в водной среде, при 30 и 40 °C (±0,1 °C). Констатировалось, что в интервале концентраций лиганда 0,0—0,1 М образуются комплексы с соотношением (металлический ион) : (лиганд), равным 1:1 и 1:2. Были рассчитаны значения общих констант устойчивости для реакции комплексования с помощью метода Дефорд и Хюм. Рассчитывались, также, термодинамические параметры.

Aminoacizii care conțin grupe active $-NH_2$ sau $-COOH$ au mai multe aplicații în biologie, medicină și domenii înrudite și sînt binecunoscuți pentru proprietățile de complexare a ionilor metalici. Complexarea ionilor metalici cu mai mulți aminoacizi a fost studiată de S a x e n a și colaboratori [1—5], conducînd la rezultate aplicabile.

Lucrarea prezintă studiul polarografic al formării, compoziției și constantelor de stabilitate ale complecșilor de Cd^{2+} și Pb^{2+} cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic.

Partea experimentală

Acidul L-2-amino-3-hidroxibutanoic (notat aici cu inițialele AHB) a fost furnizat de firma BDH Chemicals Ltd. Poole din Anglia. Percloratul de sodiu a fost folosit ca electrolit suport pentru a menține forța ionică la valoarea 0,1 M. S-au efectuat experiențe cu soluții 1 m M de Cd (II) sau Pb (II). AHB a fost folosit ca agent complexant, concentrația lui a variat în intervalul 0,0—0,1 M. Ca supresor de maxime, s-a folosit o soluție de Triton-X-100 (0,002%).

Dr. R. S. SAXENA și RESHMA D. PARKIH, Colegiul Regional de Inginerie Malayiva Jaipur-India. Facultatea de Chimie.

Treptele polarografice au fost înregistrate cu un polarograf manual folosind un galvanometru „scolamp". Electrodul cu picătură de mercur a avut caracteristicile următoare la 0,5 V în 0,1 M $NaClO_4$: $m = 1{,}965$ mg/s^{-1}, $t_1 = 3{,}44$ s la $h_{Hg} = 60$ cm.

Rezultate și discuții

Reducerea complecșilor AHB cu Cd (II) și Pb(II) pe electrodul cu picătură de mercur (EPM) în medii apoase la 30 și 40°C conduce la formarea unei singure trepte catodice bine definite în fiecare caz și care este controlată de difuziune, după cum rezultă din valoarea constantă a raportului $i_d/\sqrt{h_{ef}}$ (i_d este curentul de difuziune iar h_{ef} este înălțimea efectivă a coloanei de mercur). Reversibilitatea este dovedită de reprezentarea analizei logaritmice a treptei. În fiecare caz, reprezentarea valorii $-E_{d.e}$ în funcție de log $i/(i_d - i)$ a fost o linie dreaptă a cărei pantă ($1{,}031 \pm 0{,}001$) corespunde consumului reversibil a doi electroni. Valoarea lui n, care reprezintă numărul electronilor implicați, a fost, de asemenea, determinată prin metoda milicoulometrică a lui D e V r i e s și K r o o n [6]. De asemenea, valorile $E_{3/4} - E_{1/4}$,

care sînt egale cu 0,0282 la diferite concentrații de AHB, arată reversibilitatea procesului de reducere.

Potențialele de semitreaptă ale reducerii complecșilor Cd(II)/Pb(II) — AHB la 30 și 40°C arată o deplasare treptată spre valori mai negative, pentru o concentrație crescătoare a AHB (0,0—0,1 M), ceea ce arată formarea de complecși (tabelele 1 și 2).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE ȘI VALORILE *Fj* [*x*] ALE COMPLECȘILOR (Cd) (II)-ACID-L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30 ȘI 40°C

μ = 0,1M $NaClO_4$; *p*H = 8,0 Cd^{+2} = 1mM

C_x, M	*id*, μA	$E_{1/2}$, — V *vs* S.C.E.	$F_0[x]$	$F_1[x]$	$F_2[x]$
			Temperatura = 30°C		
0,0	7,00	0,596	—	—	—
0,02	6,80	0,600	1,399	19,95	297
0,04	5,50	0,602	2,017	25,41	285
0,06	4,90	0,605	2,849	30,82	280
0,08	4,70	0,609	4,037	37,96	287
0,10	4,40	0,612	5,430	44,29	302
		β_2 = 14,0; β_2 = 290			
			Temperatura = 40°C		
0,0	7,50	0,590	—	—	—
0,02	7,00	0,593	1,348	17,40	270
0,04	5,75	0,595	1,914	22,85	271
0,06	5,43	0,599	2,70	28,33	272
0,08	5,07	0,602	3,714	33,92	274
0,10	4,78	0,605	4,96	39,60	276
		β_1 = 12,0; β_2 = 270			

Tabelul 2

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE ȘI VALORILE *Fj*[*x*] ALE COMPLECȘILOR Pb(II)-ACID-L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30 ȘI 40° C

μ = 0,1 M $NaClO_4$; *p*H = 6,5 Pb^{2+} = 1mM

C_x, M	*id*, A	$E_{1/2}$, — V *vs* S.C.E.	$F_0[x]$	$F_1[x]$	$F_2[x]$
			Temperatura = 30°C		
0,0	5,20	0,410	—	—	—
0,02	4,80	0,416	1,710	35,50	325
0,04	3,50	0,418	2,740	43,50	360
0,06	3,15	0,421	3,830	47,10	301
0,08	2,76	0,424	5,510	56,40	342
0,10	2,43	0,426	7,240	62,40	334
		β_2 = 29; β_2 = 340			
			Temperatura = 40°C		
0,0	5,40	0,409	—	—	—
0,02	4,90	0,414	1,617	30,85	340
0,04	3,80	0,416	2,430	35,75	294
0,06	3,30	0,419	3,524	42,06	300
0,08	2,70	0,421	5,022	50,27	330
0,10	2,50	0,424	6,820	58,27	342
		β_2 = 24; β_2 = 320			

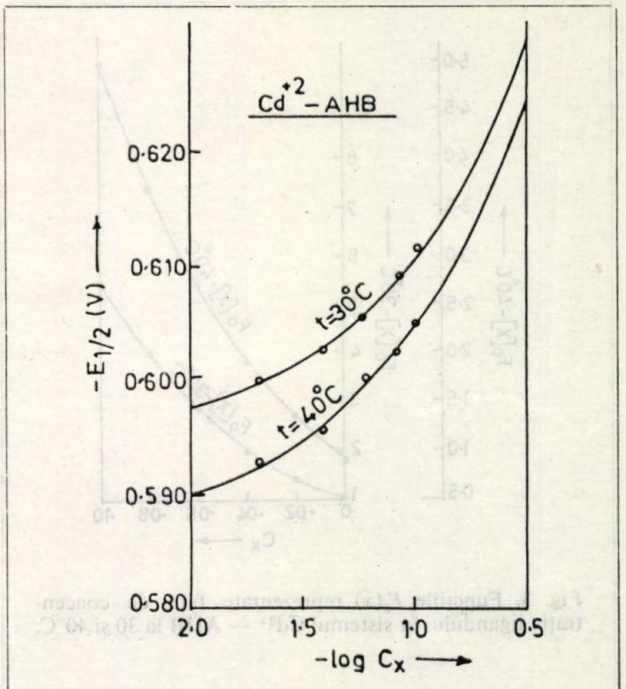


Fig. 1. Reprezentarea lui E 1/2 în funcție de log C_x la 30 și 40°C.

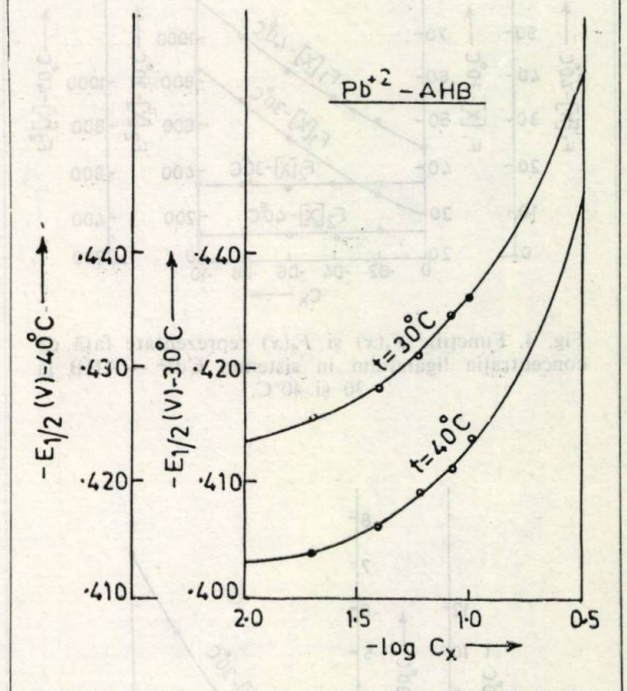


Fig. 2. Variația — E 1/2 în funcție de log C_x la 30 și 40°C.

1. Influența pH-ului. Variația potențialului de semitreaptă cu *p*H-ul soluțiilor (1 m M Cd^{2+}, 0,02 M AHB, 0,002% Triton — X-100 și 0,1 M $NaClO_4$) arată că $E_{1/2}$ rămîne aproape constant pînă la *p*H = 7 dincolo de care se observă o deplasare treptată spre potențiale mai negative. Experiențele au fost deci efectuate la *p*H = 8.

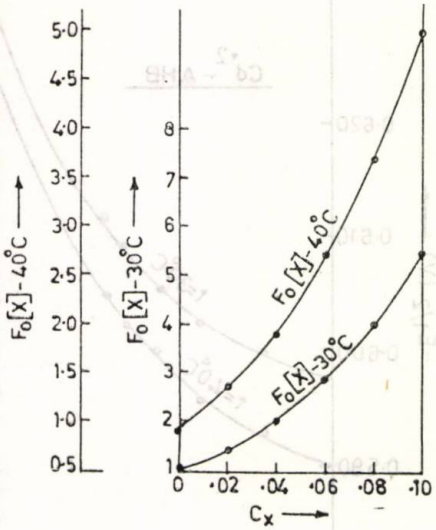


Fig. 3. Funcţiile $F_0(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului în sistemul Cd^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

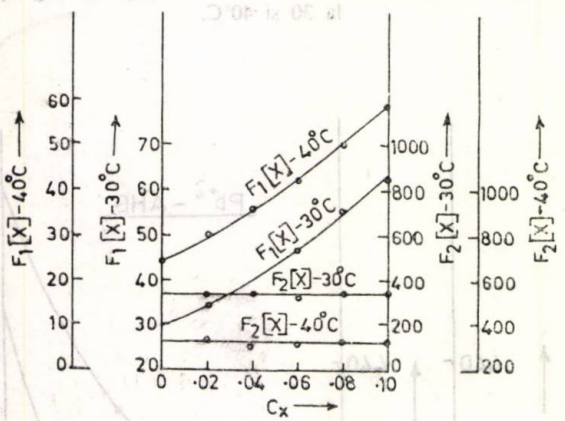


Fig. 4. Funcţiile $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului în sistemul Cd^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

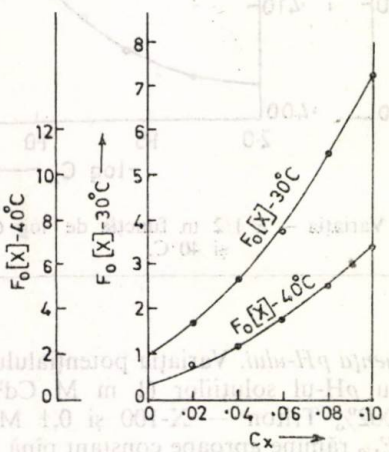


Fig. 5. Funcţia $F_0(x)$ reprezentată faţă de concentraţia ligandului pentru sistemul Pb^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

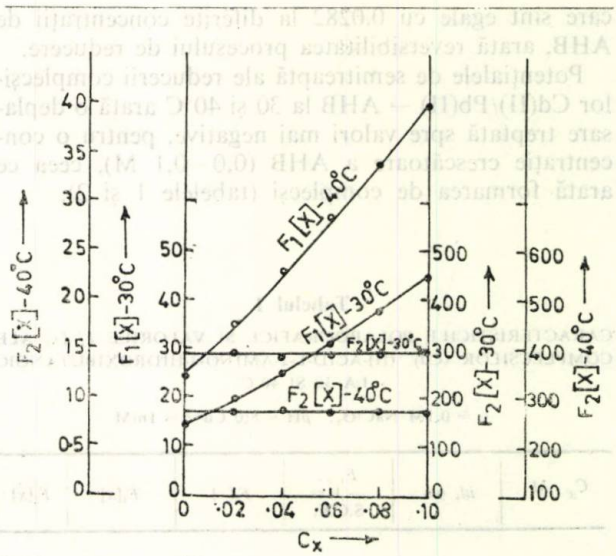


Fig. 6. Funcţiile $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ reprezentate faţă de concentraţia ligandului pentru sistemul Pb^{2+} — AHB la 30 şi 40°C.

În mod similar, dependenţa potenţialului de semitreaptă de valoarea Pb(II) în AHB 0,02 M ($\mu = 0{,}1$ M $NaClO_4$) arată o deplasare spre potenţiale negative pînă la $p\mathrm{H} = 6$, indicînd formarea de complecşi. Peste $p\mathrm{H} = 7$, sistemul nu poate fi studiat din cauza precipitării. Din acest motiv, pH-ul a fost menţinut la valoarea 6,5 în studiile efectuate asupra sistemului Pb(II)—AHB.

2. Constantele de formare ale complecşilor Cd^{2+} (Pb^{2+})—AHB

Reprezentările ce corespund variaţiei — $E_{1/2}$ în funcţie de log(x) sînt curbe extinse, arătînd complexarea succesivă în ambele sisteme conţinînd Cd^{2+} şi Pb^{2+}—AHB (fig. 1 şi 2). Datele care arată raportarele metal-ligand şi constantele globale de stabilitate a complecşilor au fost deci analizate prin metoda De Ford şi Hume [7]. Reprezentările lui $F_0(x)$, $F_1(x)$ şi $F_2(x)$ în funcţie de C_x, cînd se extrapolează la $C_x = 0$ dau valorile constantelor globale de stabilitate (fig. 3—6). Reprezentarea corespunzătoare lui $F_2(x)$ este orizontală faţă de axa (x), arătînd formarea a doi complecşi cu raporturi ale ionilor metalici la ligand de 1:1 şi 1:2, avînd deci, respectiv, formulele ML^+ şi ML_2 unde $M = \mathrm{Cd(II)/Pb(II)}$ şi $L = \mathrm{AHB}$.

Constantele de stabilitate sînt următoarele:

La 30°C $\log\beta_1 = 1{,}14$; $\log\beta_2 = 2{,}46$
La 40°C $\log\beta_1 = 1{,}08$; $\log\beta_2 = 2{,}43$
} (sistemul Cd^{2+} — — AHB)

La 30° $\log\beta_1 = 1{,}46$; $\log\beta_2 = 2{,}53$
La 40° $\log\beta_1 = 1{,}38$; $\log\beta_2 = 2{,}50$
} (sistemul Pb^{2+} — — AHB)

Dacă se compară valorile constantelor de stabilitate, este evident că Pb(II) formează complecşi mai puternici cu AHB decît Cd(II).

Caracteristicile polarografice corespunzătoare lui $F_j(x)$ la 30 și 40°C sînt prezentate în tabelele 1 și 2. Din acestea, se observă că valorile potențialului de semitreaptă sînt deplasate spre valori mai pozitive cînd crește temperatura (40°C). O astfel de comportare arată o reducere mai ușoară și un grad de reversibilitate crescut al procesului de electrod la temperaturi ridicate [8, 9].

3. Funcțiile termodinamice. Valorile variației energiei libere (DG), entalpiei (ΔH), și entropiei (ΔS) care corespund reacțiilor de complexare au fost determinate la 30°C cu ajutorul ecuațiilor următoare și sînt rezumate în tabelul 3.

Tabelul 3

FUNCȚIILE TERMODINAMICE PENTRU COMPLECȘII Cd(II) ȘI Pb(II) CU ACIDUL L-2-AMINO-3-HIDROXIBUTANOIC LA 30°C

Metal	$(-)\ \Delta G$, kcal/mol	$(-)\ \Delta H$, kcal/mol	ΔS, cal/grad/mol
Cd(II)	3,465	1,425	6,732
Pb(II)	3,582	1,330	7,432

$$\Delta G = (-)\ 2{,}303\ RT \log(B_j)\ T$$

$$\Delta H = 2{,}303\ R\ T_1\ T_2\ (\log B_{T_2} - \log B_{T_1})/(T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

În aceste formule, B_i este constanta de formare de ordinul j, iar B_{T_1} și B_{T_2} sînt constantele de formare, respectiv, la temperaturile T_1 și T_2. Valorile negative ale lui ΔG și ΔH arată că reacția tinde să se producă în mod spontan și că reacțiile sînt exoterme, în esență. Valorile pozitive ale entropiei arată formarea de complecși stabili.

(Traducere de dr. ing. A. Călușaru)

Bibliografie

1. SAXENA, R. S., și BANSAL, S. P., Transactions of the SAEST, 15, 1980, p. 2.
2. SAXENA, R. S. și KHANDELWAL, G. L., Indian J. Chem. 15 Á, 1977, p. 757.
3. SAXENA, R. S., și BANSAL, S. P., J. Electrochem. Soc. India, 30, 1981, p. 332.
4. SAXENA, R. S., și SHARMA, M. K., J. Indian Chem. Soc. 60, 1983, p. 901.
5. SAXENA, R. S. și KHANDELWAL, G. L., J. Indian Chem. Soc. 57, 1980, p. 16.
6. DeVRIES, T. și KROON, J. L., J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 2 484,
7. DeFORD, D. D., și HUME, D. N., J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, p. 5 321.
8. BRDICKA, R., Collection Czech. Chem. Commun, 2, 1930, p. 489.
9. BRDICKA, R., Collection Czech. Chem. Commun, 3, 1931, p. 396.

Intrat în redacție: 14. III. 1985.

recenzii

D. O. HUMMEL și SCHOLL: "Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse". **Atlas de spectre pentru analiza polimerilor și materialelor plastice.** Ediția a doua revizuită. Vol. 2: Materiale plastice, fibre, cauciucuri, rășini, materii prime și materiale auxiliare, produse de degradare. Partea a/I: Introducere, clasificare, spectre și partea a/II: Spectre și indexuri. Editor D. O. Hummel. Editura: Carl Hanser Verlag, Munchen, 1984, 1 035 pag.

La cîțiva ani după apariția volumului I „Structura și spectrele polimerilor" și a volumului al III-lea „Aditivi și auxiliari de prelucrare" a început și publicarea volumului al II-lea al marelui atlas de spectre pentru analiza polimerilor și a materialelor plastice. Volumul recenzat constituie secțiunea „a" a volumului al II-lea, a apărut în 2 părți și cuprinde 2 771 spectre în IR și Raman ale principalelor materiale plastice comerciale și a unor materii prime și materiale auxiliare. Se anunță publicarea secțiunii „b" a volumului, care va cuprinde o descriere a metodelor analitice.

Necesitatea revizuirii complete a ediției a doua a atlasului față de cea precedentă și a completării lui este evidentă dacă se ia în considerație, pe de o parte, lărgirea vertiginoasă a sortimentului de polimeri și materiale plastice, iar, pe de altă, parte dezvoltarea foarte rapidă a tehnicilor de analiză. Se afirmă că în metoda de bază ce constituie fundamentul atlasului-spectrometria în infraroșu a avut loc o „revoluție" tehnică, datorită, mai ales, introducerii calculatoarelor în tehnica spectroscopiei.

Materialele ale căror spectre sînt cuprinse în atlas au fost selectate pe criteriul ca orice clasă de substanțe sau materiale care prezintă interes să fie reprezentată prin cîteva exemple. Majoritatea mostrelor de substanțe au fost obținute direct de la firmele producătoare. Materialul este ordonat conform unei clasificări zecimale elaborate în mod special pentru folosirea acestui atlas, dar a cărei utilitate practică depășește acest scop. Una din aplicațiile imediate ale acestei clasificări o constituie posibilitatea stocării spectrelor în memoria calculatoarelor și accesul simplu la aceste spectre pentru chimistul avizat. Partea a/I a volumului al II-lea al atlasului cuprinde o introducere, în care se indică modul de pregătire a probelor, de efectuare a măsurătorilor și de nomare a spectrelor, se dă descrierea generală a legendelor la spectre, se arată modul de utilizare a clasificării zecimale a materialelor și a indexurilor și se dau prescurtările folosite, elucidarea unor termeni și benzile de absorbție în IR ale solvenților utilizați. Urmează o listă detaliată referitoare la clasificarea zecimală. În continuare, urmează atlasul propriu-zis împărțit în mai multe capitole: spectre în IR ale unor substanțe macromoleculare naturale și sintetice (polimeri naturali și sintetici — 336 de spectre; fibre naturale și sintetice — 85 de spectre; elastomeri — 215 spectre; rășini — 702 spectre; capitolul este continuat în partea a/II a volumului cu subcapitolul cleiuri, chituri, substanțe de dispersare, impregnare și apretare, coloizi de protecție — 158 de spectre), spectre în IR ale unor adjuvanți (agenți de reticulare, inițiatori, acceleratori — 247 de spectre), spectre în IR ale unor materii prime sau compuși model cu masă moleculară joasă (monomeri și produse de piroliză — 226 de spectre; hidrocarburi — 46 de spectre; compuși de tipul CHN(X) — 52 de spectre; de tipul CHO(X) — 247 de spectre; de tipul CHHal0 și CHNO — 79 de spectre; compuși cu sulf — 9 spectre, spectrul D_2CCl_2, compuși cu heteroelemente — 35 de spectre, solvenți tehnici — 28 de spectre), spectre în IR ale 96 de compuși anorganici; spectre Raman ale unor materiale macromoleculare — 75 de spectre; și spectre Raman ale unor compuși cu masă moleculară joasă — 134 de spectre. Volumul se încheie cu o parte de indexuri: alfabetic al denumirilor comerciale, alfabetic al denumirilor chimice, indexul de formule și al maselor moleculare pentru compușii cu masa moleculară joasă.

Fiecare spectru din atlas este însoțit de unele informații despre materialul respectiv: denumirea comercială, producător, compoziția și formula moleculară a entității chimice ce se repetă, sau a moleculei (compuși cu masă moleculară joasă), aspect, utilizări, tehnica de preparare a probei, spectrometrul și tehnica de măsurare folosite, date speciale, nr. crt. și numărul conform clasificării zecimale. Atlasul recenzat constituie un manual deosebit de prețios pentru cadrele tehnice ce se ocupă cu analiza materialelor plastice, atît la etapa de cercetare, cît și la prelucrarea și folosirea lor în practică. Cu ajutorul lui, se pot identifica un număr mare de materiale, se pot verifica diverse aspecte de calitate, obținîndu-se, totodată, un număr relativ mare de informații utile.

TAMARA AMBRUȘ

IOAN PEPENAR

Comportarea electrochimică a armăturii de oțel zincate în beton

II. Comportarea oțelului zincat în pasta de ciment și în beton*

C.Z.: 669.14: 691.328

S-a studiat comportarea armăturii de oțel de înaltă rezistență mecanică zincată termic în pastă de ciment și în beton, prin utilizarea metodei potențiodinamice de trasare a curbelor de polarizare anodică și prin măsurarea potențialului de electrod. S-a pus în evidență comportarea pasivă a oțelului zincat în beton, recomandîndu-se utilizarea straturilor de zinc depuse termic pentru protecția anticorosivă a armăturii de oțel pentru beton precomprimat.

The behaviour of the high mechanical strength hot-dip galvanized steel reinforcement in cement grout and in concrete has been studied using potentio-dynamic method of plotting anodic polarization curves and electrode potential measurement. The passive behavior of the zinc-coated steel in concrete was pointed out, suggesting the use of hot-dipped zinc-coated layers for anticorrosive protection of steel reinforcement in prestressed concrete.

Было изучено поведение высокопрочной, термически оцинкованной стальной арматуры в цементной пасте и в бетоне с помощью потенцио-динамического метода снятия кривы анодной поляризации и измерения электродного потенциала. Выявлено пассивное поведение оцинкованной стали в бетоне. Рекомендуется примерение термически нанесенных цинковых слоев для антикоррозионной защиты стальной арматуры для предварительно напряженного бетона.

Protecția anticorosivă a oțelului ce constituie armătura elementelor de construcție din beton armat și beton precomprimat este necesară pentru asigurarea durabilității și siguranței în exploatare a construcțiilor.

Dintre metodele de protecție anticorosivă a armăturii de oțel, zincarea oțelului este o metodă eficientă, cu condiția alegerii raționale a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a acesteia.

După clarificarea comportării electrochimice a oțelului zincat în soluție de hidroxid de calciu [1], cercetările s-au extins asupra studiului comportării sale în pastă de ciment și în beton, avîndu-se în vedere modificarea compoziției fazei lichide din piatra de ciment în timpul întăririi.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate de autor privind comportarea oțelului zincat în beton.

Comportarea electrochimică a oțelului zincat în beton

Betonul umed, fiind un sistem eterogen, cu structură capilaro-poroasă, se poate considera ca un conductor de clasă a doua (electrolit). De aceea, procesul de coroziune a oțelului zincat în beton se poate examina pe baza teoriei coroziunii electrochimice a metalelor în electroliți.

Totuși, betonul, ca mediu în care se poate desfășura coroziunea, are o serie de particularități, dintre care se menționează următoarele:

a) neomogenitatea structurii betonului condiționează neomogenitatea electrochimică pe suprafața armăturii; betonul poate avea porozitate și umiditate diferite, de care depind proprietățile lui, ca: rezistență ohmică, permeabilitate de difuziune etc.;

b) schimbul mediului la suprafața armăturii este foarte limitat, putîndu-se realiza, mai ales, datorită difuziunii lichidelor și gazelor prin capilarele și porii betonului; în legătură cu aceasta, în beton, controlul de difuziune a procesului de coroziune joacă un rol mai însemnat decît în cazul coroziunii oțelului sub pelicule subțiri de umiditate (coroziunea atmosferică) sau în volumul electrolitului (coroziunea în apa de mare);

c) compoziția electrolitului din porii betonului depinde de natura și compoziția chimică a componenților inițiali și se poate schimba în timp sub influența mediului exterior în care se găsește elementul de construcție.

* Partea I a lucrării a fost publicată în nr. 5, 1978, p. 445.

Dr. ing. IOAN PEPENAR, Institutul de Cercetări în Construcții și Economia Construcțiilor – București.

Particularitatea caracteristică a betonului de ciment portland constă în alcalinitatea fazei lichide existente în porii betonului, formată în principal din soluție saturată de $Ca(OH)_2$ cu *p*H de circa 12, 6, rezultată în urma hidratării componenților cimentului, în principal a silicaților de calciu [2]:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + \underline{+ 3Ca(OH)_2} \quad (1)$$

$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + \underline{+ Ca(OH)_2} \quad (2)$$

Astfel, la hidratarea totală a 100 g silicat tricalcic ($3\ CaO.SiO_2$) se formează 49 g $Ca(OH)_2$, iar 100 g silicat bicalcic dau 21 g $Ca(OH)_2$ [3].

Cercetările efectuate de B u d n i k o v și S t r e l k o v [4] au arătat că după 2 min de la amestecarea cimentului portland cu apă, concentrația $Ca(OH)_2$ în faza lichidă atinge 1,5 g/l (exprimată în CaO), iar apoi se reduce treptat, concomitent cu trecerea în soluție a hidroxizilor alcalini (KOH și NaOH).

Acest lucru a fost confirmat de studiile mai recente privind evoluția în timp a compoziției fazei lichide din piatra de ciment întărită [5, 6]. Prin urmare, bazicitatea fazei lichide, care în primele minute ale contactului dintre ciment și apă este calcică (formarea unei soluții suprasaturate de $Ca(OH)_2$), devine progresiv potasică și sodică (KOH, NaOH).

Reacțiile de coroziune ale armăturii de oțel zincate înglobate într-un beton proaspăt de ciment portland sînt puternic influențate de compoziția ionică și *p*H-ul electrolitului conținut în porii betonului, precum și de structura acestuia, care determină rezistența la accesul oxigenului și al diferiților alți agenți corosivi la suprafața armăturii.

În perioada inițială a prizei și întăririi pietrei de ciment portland, electrolitul fiind format din soluție saturată de $Ca(OH)_2$, este de așteptat ca zincul să se dizolve cel mai intens, cu degajare de hidrogen [1]. Dimpotrivă, în betonul preparat cu ciment aluminos (a cărui priză nu este însoțită practic de punerea în libertate a $Ca(OH)_2$) și într-un beton carbonatat, zincul ar trebui să se afle în stare pasivă.

În lucrarea [7] se arată că potențialul de electrod al zincului într-un beton de ciment portland 400, inițial puternic electronegativ (−1200 mV/EH), se deplasează după primele zile de întărire a betonului spre valori mai puțin electronegative (−750 mV/EH). Degajarea hidrogenului pe suprafața unui electrod de zinc este cea mai intensă și are cea mai mică perioadă de incubație în betonul în curs de întărire, în comparație cu degajarea produsă în soluția saturată de $Ca(OH)_2$ și în suspensia apoasă de beton, după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 1.

Perioadei de degajare a hidrogenului îi corespunde cea mai mare pierdere de metal, pe suprafața zincului înglobat în betonul în curs de întărire observîndu-se puncte superficiale de coroziune, vizibile cu ochiul liber. Se menționează că pierderea de metal după 28 de zile de întărire naturală a betonului este foarte mică: 0,15μ din grosimea zincului [7].

Deplasarea potențialului zincului spre valori mai puțin electronegative după primele zile de întărire a betonului indică pasivizarea suprafeței metalice, prin formarea unui strat subțire de hidroxizincat de calciu [1].

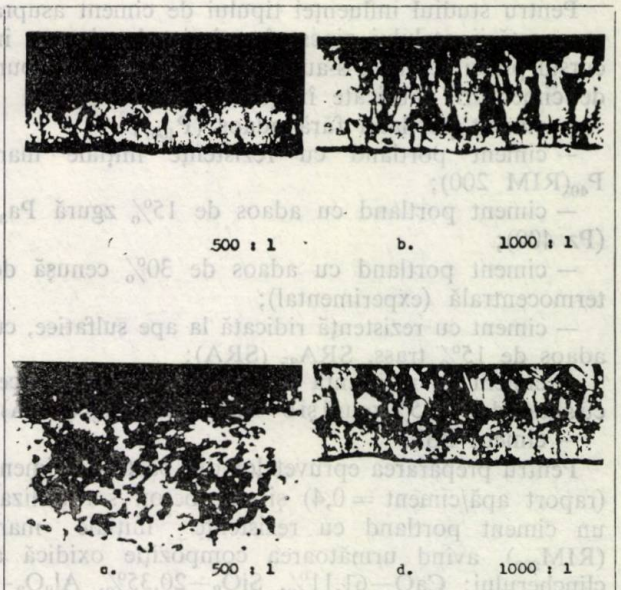


Fig. 1. Structura stratului de zinc depus termic pe sîrmă de oțel de înaltă rezistență mecanică SBP.

Tabelul 1

VOLUMUL DE HIDROGEN DEGAJAT PE SUPRAFAȚA ZINCULUI ÎN DIFERITE MEDII [7]

Mediul	*p*H-ul electrolitului	Începutul degajării H_2	Încetarea degajării H_2	Volumul de H_2 degajat, ml/cm²
		timpul de la începerea experienței		
Soluție saturată de $Ca(OH)_2$	12,6	12 h	48 h	0,055
Suspensie apoasă de beton	12,5	7 h	24 h	0,135
Beton în curs de întărire	12,8	40 min	2 h și 40 min	0,750

Partea experimentală

Experimentările s-au efectuat pe epruvete din sîrmă de oțel de înaltă rezistență mecanică SBP I $\varnothing = 4$ mm (STAS 6482/2−80), utilizată ca armătură pentru beton precomprimat, zincată termic. Compoziția chimică a oțelului folosit pentru zincare a fost următoarea: C−0,78%, Si−0,28%, Mn−0,73%, S−0,012% P−0,018%. Structura oțelului este constituită din perlită foarte fină cu aspect de troostită, rezultată în urma tratamentului de „patentare" aplicat (încălzire la 860−920°C și răcire la 420−500°C în băi de plumb topit sau de săruri topite).

Zincarea sîrmei de oțel s-a realizat prin procedeul umed, la temperatura de 450−465°C, baia de zinc topit avînd puritatea de 99,8%. S-a obținut un strat de zinc uniform, cu o grosime medie de 25 μ și o structură caracteristică pentru straturile de zinc depuse termic pe oțeluri carbon în general, constituită din patru faze (fig. 1): gama Fe_3Zn_{10} (21−28% Fe), delta $FeZn_7$ (7−11,5% Fe), zeta $FeZn_{13}$ (6−6,25% Fe) și eta (strat de zinc pur).

Pentru studiul influenței tipului de ciment asupra comportării oțelului zincat în piatra de ciment, în cursul prizei acesteia, s-au utilizat următoarele tipuri de cimenturi, fabricate în țară:

— ciment portland fără adaos (P_{400});

— ciment portland cu rezistențe inițiale mari P_{40}(RIM 200);

— ciment portland cu adaos de 15% zgură Pa_{35} (Pz 400);

— ciment portland cu adaos de 30% cenușă de termocentrală (experimental);

— ciment cu rezistență ridicată la ape sulfatice, cu adaos de 15% trass, SRA_{35} (SRA);

— ciment cu rezistență moderată la ape sulfatice, cu adaos de 6—15% zgură și 6—15% trass, Hz_{35} (SMA);

— ciment BSS.

Pentru prepararea epruvetelor din pastă de ciment (raport apă/ciment = 0,4) și din beton s-a utilizat un ciment portland cu rezistențe inițiale mari (RIM_{200}), avînd următoarea compoziție oxidică a clincherului: CaO—61,11%, SiO_2—20,35%, Al_2O_3—6,89%, Fe_2O_3—2,94%, SO_3—2,98%, MgO—1,89%, Na_2O—0,48%, K_2O—0,82%, TiO_2—0,2%, PC—1,80%, insolubil în HCl—0,75%, CaO liber — 0,75%.

S-au realizat epruvete cilindrice din pastă de ciment, cu diametrul de 44 mm și înălțimea de 100 mm, armate central cu cîte o sîrmă de oțel zincat SBP I ∅ = 4 mm.

Epruvetele prismatice din beton, cu dimensiunile de 44×44×300 mm și 74×74×300 mm, s-au realizat dintr-un beton marca B 400, care reproduce betoane utilizate curent pentru elementele din beton precomprimat, avînd următoarea compoziție: ciment — 450 kg/m³, agregate silicioase în fracțiuni de 0—1, 1—3 și 3—7 mm — 1600 kg/m³, raport apă/ciment = 0,5. Betonul a fost compactat manual, valorile medii ale caracteristicilor de rezistență, la 28 zile și respectiv la 12 luni de întărire naturală, fiind: rezistența la compresiune — 410, respectiv 480 daN/cm², rezistența la întindere din încovoiere — 77,50, respectiv 79,25 daN/cm². Epruvetele din beton au fost armate central cu cîte o sîrmă de oțel SBP I ∅ = 4 mm, nezincată și zincată.

Înaintea înglobării în pasta de ciment și beton, sîrmele de oțel zincate și nezincate, netensionate și tensionate mecanic [8] la 75% din rezistența medie de rupere (R_m — 1 750 N/mm² pentru oțelul zincat și R_m = 1 835 N/mm² pentru oțelul nezincat), au fost polisate cu hîrtie metalografică pînă la o granulație de 800, apoi au fost degresate cu benzen și spălate cu acetonă. Suprafața activă a sîrmei aflate în pastă de ciment a fost de 7,5 cm², iar în beton de 30 cm², restul suprafeței (capetele epruvetei) fiind izolată cu rășină epoxidică.

După 28 de zile de la confecționarea epruvetelor din beton, acestea au fost expuse acțiunii mediului corosiv, într-un regim ciclic, un ciclu constînd din 24 ore imersie în soluție de NaCl 3% și 48 ore uscare în aer.

Pentru studiul comportării electrochimice a oțelului zincat în pastă de ciment și beton s-au utilizat metoda potențiodinamică de trasare a curbelor de polarizare, descrisă într-o lucrare anterioară [1], precum și măsurarea potențialului de electrod a oțelului zincat.

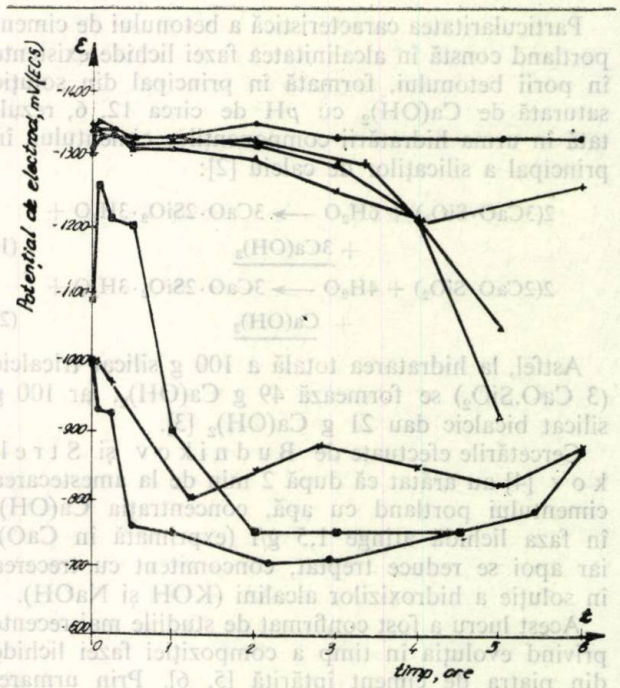


Fig. 2. Variația în timp a potențialului de electrod pentru oțelul zincat în pastă de ciment în cursul prizei: x — ciment (P 400); + — ciment P_{40} (RIM_{200}); ● — ciment Pa_{35} (PZ_{400}); ○ — ciment BSS; ▲ — ciment SRA_{35} (SRA); Δ — ciment HZ_{35} (SMA); ■ — ciment portland + 30% cenușă (experimental).

Măsurătorile de potențial s-au efectuat cu ajutorul unui voltmetru electronic, folosind ca electrod de referință electrodul de calomel saturat.

Rezultatele obținute prin metodele electrochimice au fost completate prin observații vizuale și examinarea probelor (extrase din beton sau pastă de ciment) la microscopul optic.

Rezultate și discuții

S-a studiat comportarea electrochimică a oțelului zincat în pastă de ciment în cursul prizei și întăririi acesteia, precum și în pastă de ciment și beton întărite.

1. *Comportarea electrochimică a oțelului zincat în pastă de ciment în cursul prizei și al întăririi*

În figura 2 sînt reprezentate curbele de variație în timp a potențialului de electrod al oțelului zincat în paste preparate cu diferite tipuri de ciment, în cursul prizei acestora.

Din analiza acestor curbe rezultă că cimenturile utilizate pentru încercări se pot clasifica în două categorii principale:

a) cimenturile BSS, portland (P 400) și portland cu adaos de cenușă (30%), care eliberează $Ca(OH)_2$ în timpul prizei și în ale căror paste oțelul zincat are un potențial maxim de aproximativ — 1000 mV/ECS timp de cîteva minute; cantitatea de H_2 care ar putea să se degaje în acest timp este, deci, limitată, nefiind periculoasă;

b) cimenturile portland cu adaos de 15% zgură Pa_{35} (Pz 400), portland cu rezistențe inițiale mari P 40 (RIM 200) și cele cu rezistență ridicată și moderată la sulfați (SRA_{35} și Hz_{35}), care eliberează $Ca(OH)_2$

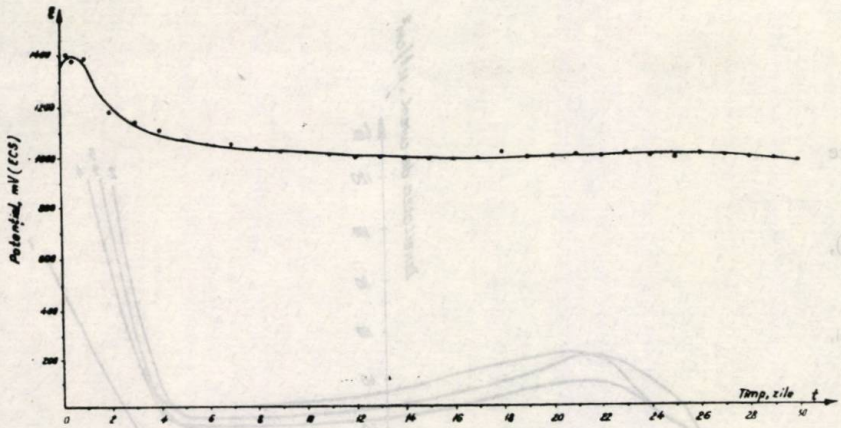


Fig. 3. Variația în timp a oțelului zincat în pastă de ciment portland P_{40} (RIM_{200}) în cursul prizei și întăririi acesteia.

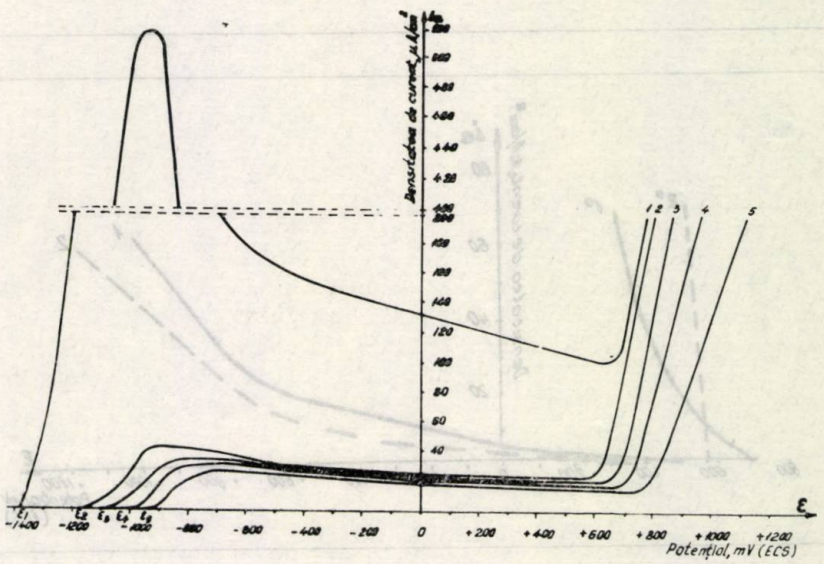


Fig. 4. Curbe potențiodinamice anodice pentru oțelul zincat în pastă de ciment, trasate la diferite durate de întărire a pastei:
1 — 24 h; *2* — 2 zile; *3* — 4 zile; *4* — 7 zile; *5* — 14 zile.

în timpul prizei și în ale căror paste oțelul zincat are un potențial de aproximativ — 1300 mV/ECS timp de cîteva ore; la această valoare a potențialului, degajarea H_2 este posibilă, iar la o cantitate suficientă de H_2 ar putea exista pericolul unei ruperi prin coroziune fisurantă sub tensiune (fragilizare prin hidrogen) a oțelului zincat în stare tensionată. Totuși, în cazul oțelului zincat utilizat pentru experimentări nu s-a constatat nici o rupere cauzată de acest fenomen. Acest lucru se poate explica prin împiedicarea penetrării (difuziunii) H_2 degajat prin stratul de zinc spre suprafața oțelului.

Nu a fost luat în studiu cimentul aluminos, a cărui priză se face fără eliberare de $Ca(OH)_2$ și, deci, în care oțelul zincat ar avea comportarea cea mai bună (degajarea H_2 nu este posibilă), datorită dezavantajelor care apar la utilizarea în practică a acestui tip de ciment.

Potențialul de electrod al oțelului zincat în pastă de ciment portland P 40 (RIM_{200}), inițial puternic electronegativ (—1350 ÷ —1400 mV/ECS), se deplasează spre valori mai puțin electronegative după primele 3—4 zile de la prepararea pastei de ciment (fig. 3). Acest lucru se poate explica prin dizolvarea stratului protector format în aer pe suprafața electrodului de oțel zincat, de către electrolitul cu alcalinitate ridicată existent în pasta de ciment, atunci cînd concentrația de $Ca(OH)_2$ devine suficient de ridicată (după primele 20—30 min. de la prepararea pastei). Această reacție de dizolvare este însoțită de degajarea bulelor de hidrogen, care încetează practic după circa 3 h. Cu timpul, datorită absenței agitării electrolitului din jurul electrodului metalic, pe suprafața acestuia se acumulează o cantitate suficientă de hidroxizincat de calciu, care contribuie la pasivizarea zincului.

În figura 4 sînt reprezentate curbele potențiodinamice anodice ale electrozilor de oțel zincat, trasate la diferite durate de întărire a pastei de ciment. Din examinarea curbelor de polarizare rezultă că starea de pasivitate stabilă a zincului se atinge după 4 zile de la prepararea pastei de ciment, potențialul staționar al electrodului de oțel zincat deplasîndu-se corespunzător spre valori mai puțin electronegative. Aceste rezultate sînt în acord cu diagramele Pourbaix de echilibru electrochimic [9], după care, la un potențial de — 150 mV și la pH = 12,8, este posibilă formarea $Zn(OH)_2$.

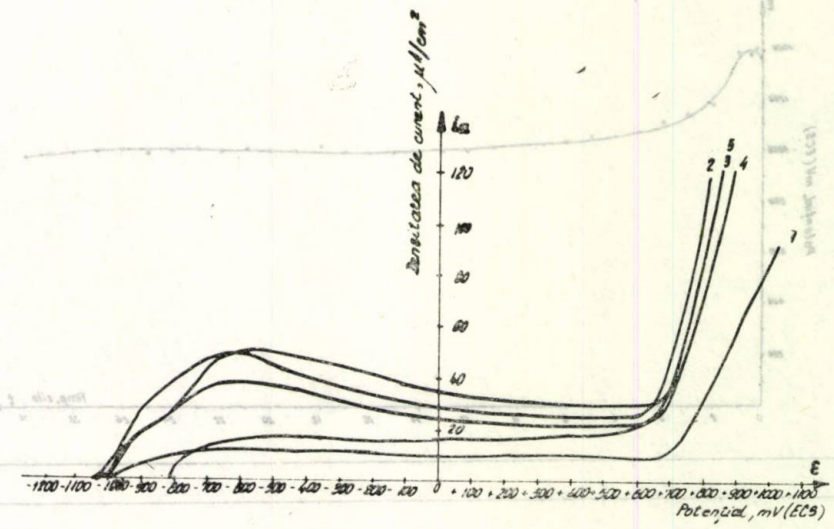


Fig. 5. Curbe potențiodinamice anodice pentru oțelul zincat, cu stratul de zinc continuu și deteriorat local, în pastă de ciment P_{40} (RIM_{200}), trasate după 40 zile de la prepararea pastei:
1 — strat de zinc continuu;
2—5 — strat de zinc deteriorat local, raportul ariilor zinc/oțel fiind respectiv de 100 : 1,50 : 1,20 : 1 și 5 : 1.

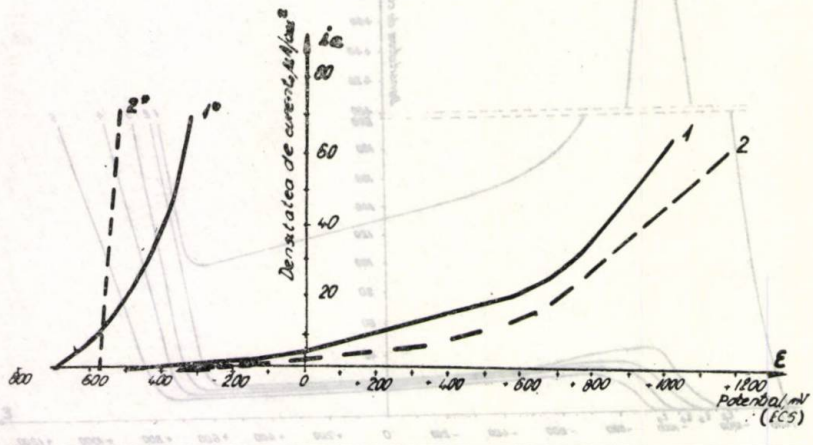


Fig. 6. Curbe potențiodinamice anodice pentru oțelul zincat și nezincat, neînglobat și înglobat în beton, trasate după 30 cicluri de imersie alternată în soluție de NaCl 3%:
1 2** — oțel zincat, respectiv nezincat, neînglobat în beton;
1, 2 — oțel zincat, respectiv nezincat, înglobat în beton;
grosimea stratului de acoperire cu beton = 20 mm.

2. *Comportarea electrochimică a oțelului zincat în pastă de ciment și în beton întărite*

În figura 5 sînt reprezentate curbele potențiodinamice anodice ale electrozilor de oțel zincat, cu stratul de zinc continuu și deteriorat local, raportul ariilor anodice (zinc) și catodice (oțel) fiind, respectiv, de 100:1,50: 1,20:1 și 5:1, trasate după 40 de zile de la prepararea pastei.

Din examinarea curbelor de polarizare se constată că alura lor este similară alurii curbelor de pasivare în soluție saturată de $Ca(OH)_2$ [1], cu mențiunea că maximul de activitate dispare. Prin îndepărtarea locală a stratului de zinc, alura curbelor rămîne practic neschimbată, iar densitatea curentului în domeniul pasiv este de același ordin de mărime, fiind cuprinsă între 10 și 35 $\mu A/cm^2$.

Pasivitatea oțelului zincat în beton, după 30, 60 și, respectiv, 100 cicluri de imersie alternată în soluție de NaCl 3%, rezultă clar din examinarea curbelor potențiodinamice anodice redate în figurile 6—8, atît pentru grosimea stratului de acoperire cu beton de 20 mm, cît și de 35 mm. Se constată că pentru aceste intervale de expunere, alura curbelor este similară pentru oțelul zincat și nezincat.

Concluzii

Într-un beton de ciment portland, oțelul zincat se pasivizează prin formarea unei pelicule pasive de hidroxizincat de calciu $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$, potențialul său staționar deplasîndu-se spre valori mai puțin electronegative cu cîteva sute de mV.

Tendința de pasivizare a oțelului zincat în beton crește odată cu mărirea duratei de la înglobarea în beton și cu oxidarea atmosferică a stratului de zinc depus pe oțel, spre deosebire de oțelul nezincat, al cărui grad de corodare crește prin formarea unui strat de produse de coroziune în atmosferă; aceasta este un argument în favoarea utilizării straturilor de zinc pentru protecția oțelului în perioada dinaintea înglobării în beton.

Deteriorările locale provocate în stratul de zinc nu modifică practic comportarea pasivă a oțelului zincat în beton.

Hidrogenul degajat în prima fază a reacției zincului cu $Ca(OH)_2$, format în primele momente ale hidratării componenților cimentului portland, nu produce fenomenul de coroziune fisurantă sub tensiune a oțelului zincat, datorită împiedicării difuziunii hidrogenului prin stratul de zinc spre suprafața oțelului.

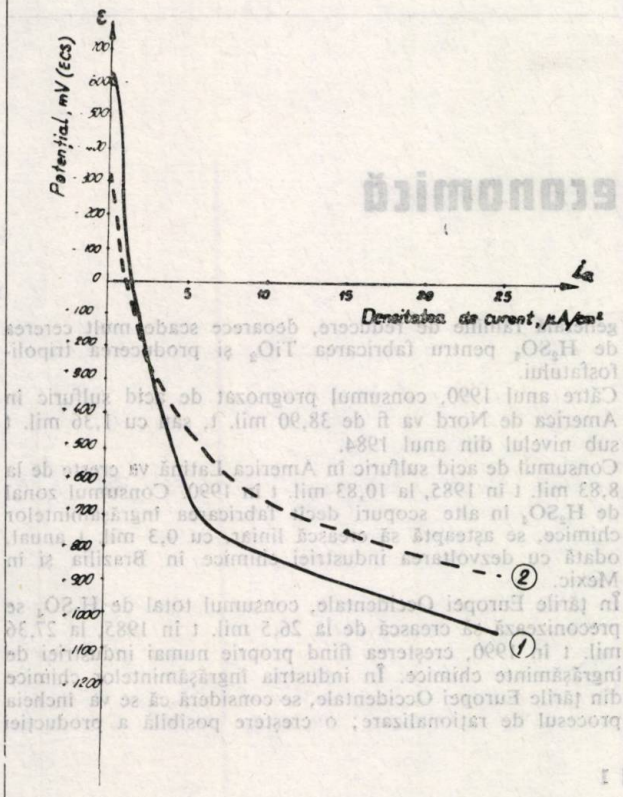


Fig. 7. Curbe potenţiodinamice anodice pentru oţelul zincat şi nezincat, înglobat în beton (grosimea stratului de acoperire cu beton = 20 mm), după 60 cicluri de imersie alternată în soluţie de NaCl 3%:
1 — oţel zincat; *2* — oţel nezincat.

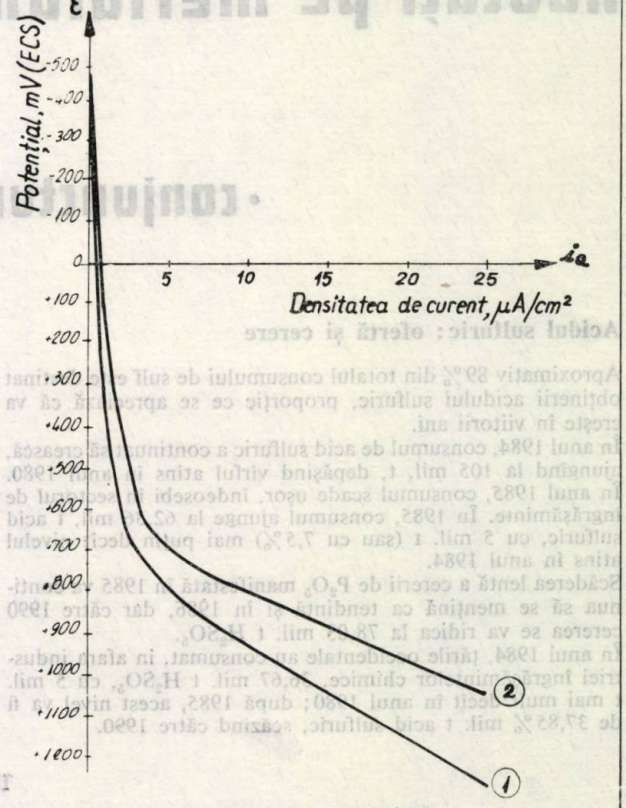


Fig. 8. Curbe potenţiodinamice anodice pentru oţelul zincat, înglobat în beton, după 100 cicluri de imersie alternată în soluţie de NaCl 3%:
1, 2 — grosimea stratului de acoperire cu beton de 20 mm şi, respectiv, 35 mm.

Prevenirea degajării hidrogenului se poate realiza prin introducerea unei cantităţi mici de bicromat de potasiu (sub 1% faţă de masa cimentului) în apa de amestecare, la prepararea betonului.

Zincarea oţelului pentru beton armat şi beton precomprimat oferă o protecţie eficientă împotriva coroziunii atmosferice, în intervalul de timp de la livrarea armăturilor pînă la înglobarea lor, în beton, în cazurile în care protecţia prin betonare sau injectare cu pastă de ciment poate prezenta defecte locale, în cazul elementelor de construcţii cu grosime mică a stratului de acoperire cu beton a armăturii de oţel sau pentru anumite medii agresive.

Bibliografie

1. PEPENAR, I., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 5, 1978, p. 445.
2. POLSTER, H., Bauplanung-Bautechnik, 36, nr. 4, 1982, p. 182.
3. ALEXEEV, S. N., ROZENTAL, N. K. Korrozionaia stoikosti jelezobetonnih konstrukţii v agressivnoi promîşlennoi srede, Stroiizdat, Moscova, 1976.
4. BUDNIKOV, P. P., STRELKOV, M. I., Simpozion asupra pietrei de ciment portland şi a betonului, Washington, 1966.
5. PEGUIN, P., RUBAUD, M., LONGUET, P., ZELWER, A., Cahiers du C.S.T.B. nr. 130, 1972, cahier nr. 1109.
6. LONGUET, P., PEGUIN, P., RUBAUD, M., ZELWER, A., Corrosion-Traitements-Protection-Finition, 21, nr. 3, 1973, p. 155.
7. ALEKSEEV, S. N., STRUGOVA, IU, N., Zaşcita metallov, 7, nr. 6, 1971, p. 712.
8. PEPENAR, I., Studii şi cercetări INCERC, nr. 5, 1974, p. 99.
9. POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibrium, Pergamon Press New-York, 1963.

Intrat în redacţie: 28. VI. 1985.

brevete

LUBRIFIANT EMULSIONABIL PENTRU RECTIFICAREA CĂILOR DE RULARE LA INELELE DE RULMENŢI

Brevet R.S.R. nr. 85846

Lubrifiantul conform invenţiei este constituit dintr-un amestec între: 150—234 p. oleat de dietanolamină, 1—2 p. acid oleic, 676—726 p. ulei mineral cu conţinut ridicat de hidrocarburi naftenice, 0—31,5 p. alchilarilsulfonat de sodiu, 0—63 p. ulei de ricin etoxilat cu 5 mol oxid de etilenă 48—68 p. propilenglicol; 109—139 p. monooleat de dietilenglicol şi 0—31,5 p. apă (toate luate ca părţi în greutate).

Avantajele lubrifiantului sînt următoarele:

— asigură ungerea corespunzătoare a rulmenţilor, obţinîndu-se suprafeţe cu rugozităţi de 0,3—0,5 μ;
— răcire deosebit de eficientă cu transfer ridicat de căldură;
— acurateţea pieselor prelucrate;
— emulsiile nu se infectează cu microorganisme.

Dosar nr. 110788

Data înregistrării: 27.04.1983

Data publicării: 30.01.1985

Int. Cl.³: ClOM1/06/ /CloM1/14

Titular: Întreprinderea Chimică „Victoria", Tîrgovişte, Judeţul Dîmboviţa

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Acidul sulfuric: ofertă și cerere

Aproximativ 89% din totalul consumului de sulf este destinat obținerii acidului sulfuric, proporție ce se apreciază că va crește în viitorii ani.

În anul 1984, consumul de acid sulfuric a continuat să crească, ajungînd la 105 mil, t, depășind vîrful atins în anul 1980. În anul 1985, consumul scade ușor, îndeosebi în sectorul de îngrășăminte. În 1985, consumul ajunge la 62,36 mil, t acid sulfuric, cu 5 mil. t (sau cu 7,5%) mai puțin decît nivelul atins în anul 1984.

Scăderea lentă a cererii de P_2O_5 manifestată în 1985 va continua să se mențină ca tendință și în 1986, dar către 1990 cererea se va ridica la 78,03 mil. t H_2SO_5.

În anul 1984, țările occidentale au consumat, în afara industriei îngrășămintelor chimice, 36,67 mil. t H_2SO_5, cu 5 mil. t mai mult decît în anul 1980; după 1985, acest nivel va fi de 37,85% mil. t acid sulfuric, scăzînd către 1990.

Cele mai mari cantități de acid sulfuric se produc și se consumă în America de Nord. Nivelul maxim din ultimii ani se datorează cererii pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Producătorii de îngrășăminte fosfatice vor cunoaște, însă, în viitor, un declin, al producției, din cauza scăderii cererii de îngrășăminte fosfatice în S.U.A. și Canada și al diminuării exportului, deoarece vor intra în funcțiune unele capacități de producție în Africa de Nord.

Acidul sulfuric utilizat în afara domeniului îngrășămintelor chimice va scădea ca volum pînă în anul 1990. Cel destinat obținerii acidului fluorhidric, fibrelor, reacției de alchilare în rafinăriile de țiței poate crește cantitativ, dar tendința generală rămîne de reducere, deoarece scade mult cererea de H_2SO_4 pentru fabricarea TiO_2 și producerea tripolifosfatului.

Către anul 1990, consumul prognozat de acid sulfuric în America de Nord va fi de 38,90 mil. t, sau cu 1,36 mil. t sub nivelul din anul 1984.

Consumul de acid sulfuric în America Latină va crește de la 8,83 mil. t în 1985, la 10,83 mil. t în 1990. Consumul zonal de H_2SO_4 în alte scopuri decît fabricarea îngrășămintelor chimice, se așteaptă să crească liniar, cu 0,3 mil. t anual, odată cu dezvoltarea industriei chimice în Brazilia și în Mexic.

În țările Europei Occidentale, consumul total de H_2SO_4 se preconizează să crească de la 26,5 mil. t în 1985, la 27,36 mil. t în 1990, creșterea fiind proprie numai industriei de îngrășăminte chimice. În industria îngrășămintelor chimice din țările Europei Occidentale, se consideră că se va încheia procesul de raționalizare; o creștere posibilă a producției s-ar putea evidenția în Turcia, Grecia, Spania și Portugalia.

Pe piața comercială a țărilor din Europa Occidentală, consumul industrial al H_2SO_4 se așteaptă să scadă de la 13,11 mil. t în 1985 la 12,54 mil. t în 1990.

Anul 1985 a fost un an slab pentru industria îngrășămintelor chimice fosfatice în țările din Africa de Nord, conjunctura pieței obligînd Marocul și Tunisia să-și reducă planurile de dezvoltare industrială. Consumul de H_2SO_4 în țările Africii a scăzut de la 12,26 mil. t în 1984 la 10,41 mil. t în 1985, dar spre 1990 consumul va crește la 16,61 mil. t.

Consumul de H_2SO_4 destinat industriei îngrășămintelor chimice în Asia și, îndeosebi, în Orientul Apropiat crește

Tabelul 1

PROGNOZA CONSUMULUI DE ACID SULFURIC ÎN ȚĂRILE OCCIDENTALE, MIL. t H_2SO_4 100%

	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
TOTAL, din care:	104,14	100,21	102,15	105,59	109,63	111,72	114,51
— pentru îngrășăminte	67,44	62,36	64,30	67,97	72,33	74,78	78,01
— alte utilizări	36,70	37,85	37,85	37,32	37,36	36,94	36,48

Tabelul 2

PROGNOZA CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE DE ACID SULFURIC ÎN ȚĂRILE OCCIDENTALE, MIL. t H_2SO_4 100%

	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
TOTAL, din care:	149,87	153,69	160,30	162,86	163,69	165,97	166,96
Europa Occidentală	35,61	36,09	36,44	36,71	37,21	37,21	37,31
Africa	16,34	16,99	20,67	22,84	22,92	22,92	22,92
Asia	25,98	26,63	28,23	28,35	28,41	29,13	29,20
Oceania	3,91	3,81	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91
America de Nord	57,59	57,89	59,64	59,64	59,64	59,64	59,97
America Latină	10,44	11,18	11,41	11,41	11,60	13,16	13,65

rapid după 1980, creștere susținută de existența rezervelor proprii de rocă fosfatică sau de sulf. Se prelimină un consum de 9,69 mil. t, cu o creștere anuală de 0,5 mil. t/an între 1985 și 1987. Consumul de H_2SO_4 în Asia va ajunge la 12,54 mil. t în 1990, cu 29% mai mult decît în anul 1985.

Între anii 1985 și 1990, capacitatea mondială de producție a acidului sulfuric se prognozează a crește de la 152,69 mil. t/an la 166,96 mil. t, sau o creștere cu 14,27%, cea mai mare parte a acestei creșteri, aproximativ 6% ,se va localiza în țările O.P.E.C.

În Asia, capacitatea de producție a H_2SO_4 va crește cu 2,57% între 1985 și 1990, ajungînd la 29,20 mil. t, cea mai mare creștere fiind datorată Indiei.

Piața acidului sulfuric, în țările occidentale, se așteaptă să scadă în 1986, pe seama noilor capacități de producție ce vor fi puse în funcțiune și care vor depăși consumul. Față de un preț de 40—45 dolari/t (f.o.b. nordul Europei) atins în ultimul trimestru al anului 1985, prețul va scădea la 38—43 dolari/t la începutul anului 1986 și 35—40 dolari în trimestrul al II-lea și va crește din nou la 40—45 dolari/t în trimestrul al IV-lea.

După anul 1987, se prognozează o stagnare a prețului în țările occidentale, prețul cunoscînd o creștere lentă de 1 dolar/an, fiind la nivelul de 34 dolari în anul 1990.

Sulphur, nr. 182, ian/febr., 1986, p. 4

G.M.

Creșterea deficitului de sulf în țările Europei Occidentale

Deficitul de sulf al țărilor din Europa Occidentală se preconizeaă să crească de la 2 mil. t în anul 9985, la 2,6 mil. t în 1992. În această perioadă, consumul regional va crește cu circa 200 mii t.

Cea mai mare parte a cantității provine din sulful recuperat din rafinăriile de țiței și din gazele naturale cu conținut de sulf din țările din nordul Europei. Se așteaptă ca producția de sulf să scadă treptat, pe măsura epuizării zăcămintelor de la Lacq.

Pe de ată parte, volumul de sulf obținut din pirită va crește la aproximativ 130 mii t/an, în aceeași perioadă (1985—1992).

Ca distribuție geografică a producției, sulful recuperat din industrie se concentrează îndeosebi în țările din nordul Europei, în timp ce sulful provenit din pirite este localizat în țările din sudul Europei.

Balanța acidului sulfuric din Europa Occidentală va cunoaște unele schimbări în următorii ani. Astfel, majoritatea noilor instalații de acid sulfuric din pirită se vor localiza în Spania și Italia. În același sens, în timp ce consumul de acid sulfuric în țările din Nordul Europei va scădea, după anul 1992, în țările din sudul Europei, consumul de acid sulfuric, atît pentru sectorul industrial cît și pentru industria îngrășămintelor chimice, se așteaptă să crească.

Franța și R. F. Germania, în anul 1985, au obținut 44% și, respectiv, 32% din totalul de sulf recuperat din țările Europei Occidentale. Producția Franței se preconizează să scadă de la 1,14 mil, t sulf, cît se realizează în prezent, la 700 mii t, în 1992, cînd rezervele de la Lacq se vor epuiza. În R. F. Germania, producția de sulf provenit din recuperarea din gazele naturale va rămîne stabilă la nivelul de 950 mii t. Producția sulfului recuperat din rafinăriile de țiței va crește cu 1 mil t, îndeosebi în țările din nordul Europei, către anul 1992, în timp ce sulful recuperat, în aceeași perioadă, în rafinăriile de petrol din vestul Europei, va scădea de la 42 la 29%, deoarece se va reduce și producția de țiței supus prelucrării.

Depozitele de pirită din Europa Occidentală se află în peninsula Iberică și în Italia. Există, de asemenea, rezerve mari în R. F. Germania și Scandinavia, dar producția acestora constituie numai 32% din totalul livrărilor de pirită din Europa Occidentală.

Cele 10 mine din Spania livrează 48% din întreaga cantitate de pirită a Europei Occidentale produsă în 1985. Producția lor anuală se apreciază că va crește cu 120 mii t/an după 1992, cea mai mare parte a acestei creșteri se va prelucra prin procedeul flotației. În prezent producția celor 10 mine din Spania se situează în jurul a 3,5 mil. t minereu anual.

În anul 1985, producția de pirită a Portugaliei a fost de 156 mii t sulf și se așteaptă să crească la 190 mii t/an, în următorii 6 ani.

În ultimii ani, producția de sulf a Italiei s-a stabilit la 280 mii t/an; producția va crește prin punerea în funcțiune a unei capacități noi, de 380 mii t sulf anual.

În anul 1985, consumul de sulf al Europei Occidentale s-a ridicat la circa 10,5 mil, t, din care 89% a fost utilizat la obținerea acidului sulfuric. Din cele 26,5 mil. t H_2SO_4 produs, circa 47% s-a bazat pe sulful recuperat, 35% pe pirită și 17% a provenit din metalurgia neferoasă. Se estimează că 80% din acidul sulfuric produs pe bază de sulf recuperat provine din acidul sulfuric obținut din pirite provenite din țările situate în sud-estul Europei.

În anul 1992, producția de acid sulfuric în Europa Occidentală va crește la 27,7 mil. t. Utilizarea capacității existente de producție va crește de la 36,1 mil. t H_2SO_4 în 1985, la 37,9 mil. t H_2SO_4 în anul 1992. Principalele creșteri de capacități de producție vor apare în Spania și Italia. În țările din nordul Europei nu se prevede o creștere notabilă a producției de H_2SO_4 în următorii 6 ani. producția totală va rămîne constantă în jurul a 16,4 mil. t/an. În aceeași perioadă, în țările din sudul Europei producția de H_2SO_4 va crește de la 1,1 mil. t/an la 11,2 mil. t în 1992.

Consumul total de acid sulfuric în Europa Occidentală se prevede să scadă cu 4%, sau de la 26,86 mil, t în 1985 la 25,72 mil t în 1992. Pînă în anul 1988, consumul va rămîne relativ stabil, apoi va scădea datorită utilizării mai reduse a acidului sulfuric în industrie. Consumul de acid sulfuric destinat producerii îngrășămintelor chimice se proiectează să rămînă constant, de 13,5 mil. t/an.

Pe măsura descreșterii producției de sulf recuperat în țările Europei Occidentale se așteaptă să crească importul acestora după modelul anului 1984.

IMPORTUL EUROPEI OCCIDENTALE DE SULF RECUPERAT ÎN ANUL 1984

— mii t —

Țara exportatoare	Țări importatoare din:		Total Europa Occidentală
	nord-vestul Europei	sudul Europei	
Franța	399	151	550
R. F. Germania	528	12	540
Polonia	885	221	1 106
Canada	534	109	643
S.U.A.	405	17	422
Arabia Saudită	—	41	41
Mexic	30	—	30
TOTAL	2 781	551	3 332

Sulphur, nr. 182, ian/febr., 1986, p. 21.

G.M.

Modernizarea instalațiilor chimice și petrochimice

Revista Hydrocarbon Processing inventariază unele din instalațiile chimice și petrochimice care sînt supuse procesului de modernizare. Dintre acestea, în tabelul 1 sînt evidențiate acele instalații care prezintă interes și pentru industria chimică și petrochimică din România.

Tabelul 1

INSTALAȚII CHIMICE ȘI PETROCHIMICE SUPUSE PROCESULUI DE MODERNIZARE

Țara,	Localitatea	Profilul de producție	Capacitatea de fabricație, unitatea de măsură,	Costul modernizării, mil dolari	Natura modernizării
1	2	3	4	5	6
Hawai	Barbers	hidrocracare	20 mii t/zi	19,0	By
S.U.A.	Louisiana Geismar	uree	220 mii t/an	8,0	Re
	Louisiana Geismar	acetilenă	250 t/zi	1,8	Re
	Michigan Alma	hidrotratare	800 mii t/an	3,0	Re
	Mississippi	rășini tip ABS	27 000 mii t/an	60,0	By
	Texas, Corpus Cristi	extracție cu sulfolan	1 300 t/zi	2,0	To
	Texas, Brewnsville	distilare țiței	250 mii t/an	100,0	To
	Wisconsin Superior	deetanizare	80 mii t/an	1,0	Ex
Canada	Alberta	uree	1 000 mii t/an	8,0	By
	Ontario	amoniac	413 mii t/an	160,0	By
	Ontario	recuperarea gazelor de rafinărie	1,5 mil. t/an	5,0	Re
	Quebec, Montreal	cracare, FCC-RCC	1,25 mil. t/an	108,0	Re
Brazilia	Maceio	epiclorhidrină	12 mii t/an	25,0	To
	Camacari	anhidridă maleică	5 400 t/an	7,6	By
	Camacari	anhidridă ftalică	23 mii t/an	25,0	By
	Camacari	caprolactamă	50 mii t/an	6,0	To
Brazilia	Camacari	clorbenzen	12,6 mii t/an	90,0	To
	Cubatao	calcinarea cocsului	460 mii t/an	25,0	To
Chile	Conception	cracare, visbreker	500 mii t/an	10,0	Re
Columbia	Barrancabermeja	DA țiței CC,FCC lubrifianți	250 mii t/an 1,1 mil t/an 130 mii t/an	5,0 2,0 4,0	By Re Re
Nicaragua	Managua	PVC	26 mii t/an	36,0	Ex
Venezuela	El Tablazo	amoniac uree	900 t/zi 1 200 t/zi	29,5 29,5	Re Re
R. D. Germană	Leuna	rafinare țiței	500 mii t/an	10,0	Re
Italia	Falconara	RC hidrotratare benzină	600 mii t/an 1 400 t/zi	2,3 1,6	Re Re
Olanda	Pernis	rafinare țiței	4 000 t/zi	380,0	Ex

1	2	3	4	5	6
Turcia	Izmir	amoniac	1 100 t/zi	10,0	Re
	Yarimca	amoniac	1 300 t/zi	4,8	Re
India	Udhna	nylon 6	2 000 t/an	20,0	By
	Gujarat	caprolactamă	30 mii t/an	160,0	Ex
	Visakhpatnam	stiren	12,5 mii t/an	4,0	Re
	Barada	DMT	10,0 mii t/an	13,0	By
		o-xilen	24,4 mii t/an	62,0	Ex
		p-xilen	31,6 mii t/an	62,0	Ex
		alchilbenzen	13,5 mii t/an	18,0	By
India	Roha	formaldehidă	40 mii t/an	1,0	Re
	Uran		220 mii t/an	28,0	By
	Ronipet	anhidridă maleică	1 000 t/an	13,0	Ex
	Gajraula	acetat de vinil	5 000 t/an	5,0	By
Coreea de Sud	Yeo-Cheon	negru de fum	20 mii t/an	5,0	By
		rășini tip ABS	50 mii t/an	12,3	To
Thailanda	Rayong	PEJD	65 mii t/an	40,0	Ex
		PEID	60 mii t/an	40,0	Ex

Notă By—capacitate adăugată, To-capacitate totală după acțiunea de modernizare; Re-modernizare; Ex- extindere.

Hydrocarbon Processing, secțiunea 2, febr. 1986, p. 3

G. M.

Piața polimerilor termorezistenți

După aprecierile specialiștilor din S.U.A., comerțul mondial cu polimeri termorezistenți va crește cu 12% anual, ritm ce se va menține pînă în anul 1995, cînd volumul producției va putea ajunge la 3,4 mrd. dolari. Cea mai mare parte a acestei producții va fi dirijată spre sectoarele industriilor electrotehnice și electronice.

În anul 1985, piața produselor cu temperatura de lucru peste 200°C a crescut cu 32 mii t polimeri echivalent, la 900 mil. dolari; din această cantitate, S.U.A. contribuie cu aproximativ 70%; 90% din sporul producției anului 1985 este compus din polimeri de tipul aramide, poliimide, polimeri fluorurați, polifenilen sulfid, siliconi, polisulfone și polieter amide; diferența de 10% o formează poliamidimide, polieteretercetonă și polibenzimidazol.

În viitor, vor apare pe piața mondială și alți polimeri termorezistenți policetonici, bismaleide și polimeri cristalini lichizi.

Dintre polimerii cu temperatură ridicată de lucru, 37% din volumul producției va fi folosit în industria electronică, 14% în industria electrotehnică, 11% în industria automobilelor etc. Domenii noi de utilizare se înregistrează în medicină, articole sportive, îmbrăcăminte și echipament de protecție etc.

Studiile specialiștilor prevăd următoarele ritmuri de creștere a producției anuale pentru polimerii termorezistenți de tipul: polieteretercetonă (27%/an), polieteramide (21%), poliamidimid (17%).

Chemische Industrie, XXXVIII, mart. 1986, p. 139.

G. M.

Piața îngrășămintelor chimice amestecate în Anglia

Se consideră că îngrășămintele amestecate, în locul celor complexe, prezintă următoarele avantaje:

— compoziția amestecului este adaptată la nevoile locale ale solului;

— îngrășămintele amestecate sînt mai ieftine decît cele complexe;

— utilajul de amestecare este relativ simplu, poate fi conceput în sistem mobil și reduce necesarul de capital în industria îngrășămintelor chimice;

— în cazul îngrășămintelor amestecate, necesarul de materiale intermediare este mult mai redus decît în cazul îngrășămintelor complexe, — pot fi realizate și amestecuri cu microelemente.

În anul 1980, în Anglia existau 5 firme mari pentru asigurarea procesului de amestecare, acoperind 3—7% din totalul pieții de îngrășăminte complexe. La începutul anului 1986 numărul firmelor de amestecare a crescut la 15—25, reprezentînd o pondere de 20% din totalul îngrășămintelor complexe.

În prezent, marile firme producătoare de îngrășăminte chimice își asigură capacități de amestecare pe întreg teritoriul Angliei; o asemenea practică se întîlnește la firmele: I.C.I., L. & K., Cargill, Carrs Milling etc.

În cazul în care cerealele se cultivă toamna, necesarul de azot al solului este redus pînă aproape de zero (în condițiile specifice Angliei) și, evident, că, în acest caz, solul trebuie îngrășat cu îngrășăminte chimice pe bază de P + K sau N + P + K cu conținut foarte redus de azot, situație care impune tehnica amestecării drept cea mai adevcată acestei situații.

Fertilizer International, nr. 220, 13 febr. 1986, p. 8

G. M.

• tehnico-științifice

Obținerea pirografitului

Pirografitul a găsit largi aplicații în fabricarea elementelor ce sînt supuse temperaturilor ridicate, și anume, ca piese cu pereți subțiri și toleranțe dimensionale reduse, destinate cuptoarelor industriale și reactoarelor nucleare. Este folosit de asemenea, pentru grilele tuburilor generatoarelor de înaltă frecvență. Specialiștii Institutului de Mecanică de Precizie din Varșovia au studiat și construit un cuptor vertical, ce funcționează sub vacuum și atmosferă controlată pentru fabricarea pieselor de pirografit. Materia primă este gazul natural (gaz metan) purificat în prealabil într-un strat zeolitic.

Matrițele confecționate din grafit industrial sînt amplasate în camera de reacție, unde, prin partea inferioară, este introdus gazul metan. Descompunerea termică a acestuia are loc la temperaturi apropiate de 2 380 K și o presiune de 10^2—10^3 Pa. Gazele rezultate din reacție sînt aspirate prin partea superioară a camerei de reacție.

Încălzirea cuptorului este asigurată de o rezistență prin care circulă curent electric trifazat, ce permite obținerea unei temperaturi maxime de 2 580 K. Puterea necesară încălzirii este de 120 kW. Dimensiunile utile ale camerei de reacție sînt: ⌀ = 250 mm și înălțimea e 400 mm. Principalele caracteristici ale pirografitului sînt:

— modulul lui Young $3{,}03 \cdot 10^4$ MPa
— rezistența la tracțiune;
— în sensul particulei 129 MPa
— perpendicular pe particulă 3,45 MPa
— masa specifică 2,20 g/cmc
— conductibilitatea termică;
— în sensul particulei 544 W (m.K)
— perpendicular pe particulă 0,83.

Technique Polonaise, 1/165/1986, p. 7

G.M.

Umidometru pentru îngrășăminte chimice

Construit de specialiștii Școlii Politehnice din Varșovia, umidometrul tip IPE-402 N servește la măsurarea cu precizie în laborator a conținutului de apă a îngrășămintelor complexe binare (N, P) sau ternare (N, P, K) sub formă de granule.

Metoda de măsură este bifrecvențională; rezultatul este afișat numeric și poate fi transmis unei imprimante.

Caracteristicile tehnice:

— plaja de măsură 0,2—2,0% apă
— precizia de măsură +0,1% apă
— durata unei măsurători circa 60 sec
— greutatea eșantionului circa 200 g
— tensiunea de alimentare 40 VA
— gabarit 270×530×290 mm
— greutatea aparatului circa 17 kg

Technique Polonaise 1/163/1986 p. 11 G.M.

Curățirea prin ultrasunete

Întreprinderea de echipament tehnologic UNITRA-UNIMA din R. P. Polonă a construit un aparat de spălare cu ultrasunete tip UMO-15-500 și UMO-50-1 000, prin care pot fi îndepărtate 99,5% din impuritățile conținute pe suprafața pieselor și a produselor din metal, materiale plastice etc.

Aparatele convin cel mai bine curățirii produselor ce prezintă cavități, caneluri, filtre etc. Cavitatea băii este înconjurată de un sistem de vibrare ultrasonică de tip Sandwich, cu frecvența de 25 Hz. Solvenții utilizați pentru baia de spălare sînt de tipul tricloretilenă, tetracloretilenă, triclormetanul și tetracloretanul. Aparatul include și sistemul de condensare, de separare și de filtrare a solventului. Principalele caracteristici tehnice sînt:

	UMO-15-500	UMO-50-1000
— capacitatea cuvei, l	17'5	62
— dimensiuni de gabarit, mm	230×190×92032	0×300×190
— puterea consumată, VA	3,5	9
— greutate, kg	200	450

Technique Polonaise, 1/165/1986, p. IV

G.M.

Instalația de cromare fără ape reziduale

În mod obișnuit, operația de cromare dă naștere unor cantități mari de efluenți reziduali cu conținut de Cr^{+6}, care impun neutralizarea acestora, operație costisitoare și care produce și substanțe solide, dificil de stocat sau utilizat în continuare.

Laboratorul Institutului de Mecanică de Precizie din Varșovia a studiat și pus la punct un procedeu de electroliză care îmbină spălarea repetată a produselor și eliminarea apei din baie prin evaporare, asigurînd, astfel, recuperarea aproape totală (98%) a anhidridei cromice (CrO_3), care poate fi recirculată. Volumul efluenților se reduce, astfel, considerabil.

Apa de la spălare este dirijată, într-o coloană schimbătoare de cationi, apoi la cuva de electroliză, în cantitate egală cu cea a apei evaporate. Aparatul de evaporare este realizat din PVC, în structura modulară, în număr maxim de 8 module, ce reprezintă un volum de 120 l/h apă evaporată. Aparatul poate fi adaptat la instalațiile de cromare existente.

Technique Polonaise, 1/165/1986, p. 6.

G.M.

Procedeu de oxidare a dextranului

Un grup de cercetători de la Școala Politehnică din Lodz, Polonia a brevetat un procedeu electrochimic de oxidare a fracțiunilor micromoleculare de dextran, pînă la săruri ale acidului carboxilic corespunzător. Aceste săruri sînt utilizate la formarea complecșilor de hidroxizi ai metalelor grele. În cazul hidroxidului feric, de exemplu, se obțin soluții coloidale care intră în compoziția medicamentelor hematogene.

Dextranul, cu masa moleculară cuprinsă între 1 000 și 4 000 se transformă în soluție cu o bromură a unui metal alcalin și a $CaCO_3$, apoi se supune unei oxidări electrolitice în apă, la temperatura de circa 90 K, densitatea anodică a electrolizorului fiind cuprinsă între 0,1—2,0 A/dmp. Oxidarea este continuată pînă ce capacitatea de reducere a dextranului se apropie de 32 mg Iod/mg dextran. În continuare, soluția este încălzită la 310—330 K, după care i se adaugă o soluție saturată de carbonat de sodiu, pînă la $pH = 11$. Prin filtrare, se separă precipitatul de $CaCO_3$, iar filtratului i se adaugă o soluție de HCl pînă la $pH = 6$. În acest moment, temperatura se ridică la 365 K pentru a se elimina CO_2, după care, temperatura se reduce la 90 K. Adaosul de alcool etilic în soluție face să precipite un gel care se separă prin decantare, apoi adus sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 20% este supus, în continuare, deshidratării.

Technique Polonaise, 1/165/1986 p. 7

G.M.

Mikromed 1—04: nou aliaj pentru proteze dentare

Protezele dentare mobile au în construcția lor un suport, denumit schelet, și plăcile de bază din rășini acrilice, pe care se fixează dinții artificiali.

Scheletul este un mulaj de precizie, cu pereți subțiri, cu o greutate totală de cîteva grame și care trebuie să reziste la solicitări mecanice ridicate. Trebuie să reziste la coroziune, să nu fie toxic și să fie tolerat de organism. Inițial, acest schelet se confecționa din aliaj de Au—Pt, dar prețul ridicat a limitat utilizarea, fiind înlocuit cu aliaje de Co-Cr-Mo, denumite comercial Stelite, superioare aliajului Au—Pt.

Laboratorul MIKROHUTA din Polonia a pus la punct un procedeu de fabricare a unui aliaj de mulaj pe bază de Co-Cr-Mo, denumit Mikromed 1—04 aliaj ce este comercializat sub formă de piese cu greutatea de 6,5 g.

În cadrul Laboratorului de Protetică Dentară de pe lîngă Academia de Medicină din Silezia, a Institutului de Medicamente din Varșovia, a Laboratorului de Microbiologie al Academiei de Medicină al Academiei de Tehnică Militară, etc., s-au efectuat studii comparative ale aliajului Mikromed 1—04 cu mai multe produse asemănătoare de origine străină.

Analiza chimică comparativă a arătat similitudinea aliajului polonez Mikromed 1—04 cu cele similare străine, ca de exemplu:

COMPOZIŢIA CHIMICĂ DE BAZĂ, ÎN %:

Aliaj \ Element	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Co
Mikromed 1-04	0,35	0,345	0,230	0,39	0,0024	0,008	29,5	0,19	5,7	63,7
Chromodur	0,90	0,525	0,88	0,91	0,012	0,026	29,5	1,09	5,3	60,0
Wironit	0,68	0,280	0,29	0,83	0,014	0,011	28,6	0,96	5,7	62,7
Magnum H-75	0,55	0,755	0,28	0,76	0,003	0,032	28,4	0,35	6,0	62,4

CONŢINUTUL ÎN MICROELEMENTE ÎN MIKROMED 1—04, p.p.m

Aliaj \ Element	Cd	Bi	Sb	As	Sn	Be	Pb
Mikromed 1—04	2	1	10	4	2	0,1	2
Chromodur	2	1	10	18	25	0,1	22
Wironit	2	1	10	3	22	0,1	5
Magnum H-75	2	1	10	2	2	0,1	10

PROPRIETĂŢILE MECANICE ALE MIKROMED-ULUI 1—04:

Caracteristica	Mikromed 1.04	Wironit	Magnum H-75	Chromodur
Rezistenţă instantanee la tracţiune, MPa	900	840	830	880
Alungirea relativă, %	4,8	2,6	1,4	2,4
Modulul de elasticitate longitudinal GPa	203	203	203,1	203,1
Limita de întindere $R_{0,2}$, MPa	680	680	530	670

Technique Polonaise, 1/165/1986 p. 21

G.M.

Lubrifianţi sintetici pe bază de fluor

Firma Japoneză Daikin Industries Ltd. a produs lubrifiantul polieteric perfluorurat denumit DEMNUM şi realizează, în prezent, o instalaţie pilot cu o capacitate de 60 t/an. Lubrifiantul are caracteristici de înaltă performanţă, se bazează pe fluor şi este destinat lubrifierii pompelor de vacuum ce funcţionează în instalaţiile de gravare a circuitelor imprimate.

Procedeele de gravare uscată (gravare în plasmă gazoasă, gravare cu ioni reactivi) sînt larg utilizate în obţinerea semiconductorilor deoarece permit obţinerea unei precizii mult mai mari decît în alte procedee, factor important în creşterea capacităţii şi a densităţii de montaj a circuitelor imprimate.

Lubrifianţii folosiţi la pompele rotative de vacuum de la instalaţiile de gravare uscată trebuie să funcţioneze fără degradare, să permită realizarea unui vacuum curat, fără contaminarea mediului cu vapori de ulei. Trebuie, de asemenea, să funcţioneze la valori mari ale vacuumului şi să fie economici.

Lubrifiantul DEMNUM are rezistenţă la căldură şi rezistenţă chimică; vîscozitatea ridicată îl face apt pentru a fi folosit la lubrifierea rotorului pompei, minimizîndu-se astfel evaporarea lui. După experimentarea industrială a eşantioanelor sintetizate de lubrifiant sintetic, firma construieşte o instalaţie cu o capacitate de 60 t/an, din care cea mai mare parte a producţiei va fi exportată.

Cercetătorii lucrează, în prezent, la programe de diversificare a domeniilor de utilizare, avîndu-se în vedere uleiurile pentru pompele de difuziune de la concentrarea uraniului, ca fluid de transmisie a presiunii la instrumentele de măsură şi ca ulei de etanşare a fluidelor anticorosive.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 5.

G.M.

Materiale ceramice noi

Toyo Alloy Co Ltd. a elaborat o tehnică nouă pentru producerea materialelor ceramice de acoperire pliabile, sub formă de fire şi a început producţia acestor materiale flexibile pe scară industrială. Produsul se obţine prin extruderea-filarea unui material ceramic existent sub formă de pulbere foarte fină de oxid sau nitrură, extrus la temperatură ridicată şi în prezenţa unui liant. Deoarece materialul ceramic de acoperire poate fi produs în orice diametru şi lungime, este alimentat continuu în pistol, grosimea stratului de acoperire putînd fi uşor controlată.

Firma produce 17 tipuri de materiale de acoperire, pe bază de oxizi şi 5 tipuri pe bază de nitruri, grosimea firelor putînd varia între 4—6 mm, la o producţie a instalaţiei de 3 t/lună.

Firma Sumitomo Cement Co. Ltd. a elaborat o tehnologie nouă pentru a suda materiale ceramice tip nitrură de siliciu pe alte materiale ceramice sau metale.

Un amestec sub formă de pastă constînd din CaO, TiO_2 şi SiO_2 cu dimensiunea particulelor de sub 10 microni şi conţinînd şi un liant organic sînt aplicate pe suprafele ce urmează a se lipi. Acestea sînt încălzite la 1 500°C, timp de 30—60 min. în mediu de azot şi la presiunea atmosferică.

Rezistenţa mecanică a unei asemenea sudări (lipiri), prin procedeul convenţional cu CaO este de 10 daN/mm²; pentru a obţine rezistenţe mai mari, de ordinul a 30 daN/mm², se poate folosi procedeul firmei Sumitomo Cement. Materiale cu o asemenea rezistenţă mare sînt folosite la instalaţiile de sudură în plasmă, la procesele de formare izostatică, la presarea în vacuum şi la temperatură ridicată etc. S-a reuşit să se obţină materiale a căror sudură rezistă la o forţă de 40 daN/mm² şi în condiţii economice mai bune decît la procedeele cunoscute pînă în prezent. Prin noul procedeu, pot fi realizate şi piese cu morfologie complicată a căror lipire (sudare) era dificil de executat pînă acum.

Firma Nippon Ball Valve Co. Ltd. a realizat un ventil cu 3 căi din material ceramic folosit la controlul curgerii fluidelor, îndeosebi a metalelor pulverulente.

Ventilul, cu diametrul interior de circa 150 mm are suprafeţele interioare acoperite cu un material ceramic de tipul Al_2O_3 sau SiC care îi conferă o perioadă de serviciu de 6 luni, mult mai mare decît 2—3 săptămîni cît realizează ventilele convenţionale.

Noul ventil este capabil să funcţioneze la o viteză de 30—50 m/s a fluidului compus din metale pulverulente şi la o temperatură maximă de 200°C. Poate fi folosit şi la transportul oxizilor de fier, a SiO_2 pulbere, a nisipului cuarţos etc.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 17

G.M.

Cristale lichide de răşină poliesterică termoplastă

Unitika Ltd. a elaborat o răşină poliesterică termoplastă cu structură fizică de cristal lichid, flexibilă şi cu o structură chimică de compound aromatic, care devine semisolid cînd se încălzeşte. Materialul a fost pus la punct împreună cu firma Nippon Telegraph Corp.

Rășina topită este formată și solidificată; apoi, sub solicitare la forfecare, devine elastică, flexibilă și rezistentă mecanic. Pentru comparație, produsele provenite din cristalele lichide ale rășinii poliesterice convenționale sînt rigide și friabile. Rășina obținută de firma Unitika are un coeficient liniar de expansiune redus, cînd moleculele sînt orientate.

Principalele caracteristici sînt următoarele:
— topirea și formarea au loc la 250—300°C;
— produsul format are o structură autoarmată, în care straturile puternic orientate se suprapun peste altele mai slab orientate, realizîndu-se, astfel, un fel de armătură care consolidează cele 2 straturi;
— are rezistență foarte bună la impact, elasticitate ridicată;
— sub propria orientare, coeficientul său liniar de expansiune este mai scăzut decît al materialelor anorganice;
— poate fi produs mai ieftin decît cristalele lichide ale rășinilor poliesterice convenționale.

Datorită coeficientului liniar scăzut, acest, tip de rășină poate fi folosită ca agent de protecție a fibrelor anorganice metalice și de sticlă, evitînd distorsiunile datorate schimbărilor de temperatură și îmbunătățind rezistența la flexiune. Poate fi, de asemenea, folosit ca material antitensiune la fabricarea fibrelor optice.

Întrucît rășina se obține din acid tereftalic și acid *p*-hidroxibenzoic, costul ei este moderat. Este folosită în industria automobilelor, în electronică, în construcții, la mașinile unelte, ca tehnopolimer.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 17

G.M.

Procedeu pentru obținerea pulberii de titan

Kobe Steel Ltd. și Universitatea Kansai au elaborat un nou proces pentru obținerea pulberii de titan, proces denumit „cu electrod rotativ în plasmă".

Un arc electric este format între un electrod de titan și un electrod gazos (argon) situat într-un mediu inert. Tija de titan se topește în arc și este apoi răcită rapid, obținîndu-se, astfel, din vaporii de titan, pulbere metalică. Diametrul particulelor de titan poate fi controlat prin schimbarea vitezei de rotație a tijei-electrod. Pot fi astfel obținute particule cu diametrul sub 100 microni, care pot fi folosite la metalurgia pulberilor, unde rezistența mecanică superioară și rezistența la eroziune sînt caracteristici impuse materialelor obținute prin sinterizarea pulberii de titan. Obținerea produselor finite prin formare din pulbere se face cu randamente de peste 90%. Kobe Steel va comercializa pulberi de titan pur și aliaje din titan pentru a fi utilizate în metalurgia pulberilor, în domeniul construcțiilor de avioane, ca piese obținute prin presare izostatică la temperatură ridicată.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 22

G.M.

Procedeu de rafinare a aurului

Asaka Riken Industrial Corp. a elaborat un procedeu denumit HIEXT pentru rafinarea aurului brut (de 95—96%), la aur rafinat cu puritatea de peste 99,99%.

Procedeul convențional de electroliză umedă prezintă dificultăți la controlul rafinării și cere și un timp de operare îndelungat, care înseamnă costuri de producție mai mari. Noul sistem produce aur purificat într-o perioadă de timp mult mai scurtă; de exemplu, 1 kg aur brut poate fi purificat în 40 min, la prețuri relativ scăzute.

Caracteristicile noului procedeu sînt:
— toate fazele procesului pot fi automatizate;
— deoarece procedeul HIEXT nu este electrolitic, nu rezultă aur rezidual;
— reactivii folosiți în proces pot fi recuperați și reutilizați de mai multe ori.

Factori reduși de pierderi impun costuri reduse pentru procesul de purificare;
— sistemul poate fi proiectat pentru capacități mari de producție;
— calitatea mediului înconjurător nu este afectată;
— timpul redus de operare mărește securitatea și ușurează supravegherea instalației.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 22

G.M.

Placă de cupru cu proprietăți fizice și mecanice superioare.

Sambo Copper Alloy Co. Ltd. a produs noua placă de cupru denumită „HRS 21" rezistentă la căldură, la tracțiune, cu conductivitate termică și electrică îmbunătățite față de tipurile comerciale actuale. HRS 21 este un aliaj bazat pe Cu-Ni-Ti-Sn-Zn, cu o rezistență la tracțiune de 1,5 ori mai mare decît a plăcilor de cupru dezoxidat și călit, o temperatură cu 260°C mai înaltă decît cea a cuprului. Rezistența la tracțiune este comparabilă cu cea a cuprului dur încălzit la temperaturi mai mari de 800°C, iar rezistența la oboseală este aproape dublă față de cea a cuprului călit la 800°C. După sudare (sau lipire), rezistența la tracțiune a plăcii tip HRS 21 rămîne de 1,5 ori, mai mare decît a cuprului. Performanțele superioare ale plăcii din HRS 21 sînt atribuite structurii sale metalice: cristalele au dimensiuni mici și, chiar după călire la 800°C, dimensiunile cristalelor se situează încă la 1/10 din cele ale cuprului obișnuit călit în aceleași condiții.

Conductivitatea termică este cu 20% mai ridicată decît cea a aluminiului pur și mai mult decît dublă față de alamă. HRS 21 își menține proprietățile fizico-mecanice la nivel ridicat calitativ și în condiții de funcționare la temperaturi scăzute. Are, de asemenea, rezistență la fragilitatea indusă de hidrogen și la coroziune.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 24

G.M.

Element filiform flexibil din grafit pentru încălzire

Uni-Heat Co. Ltd. a realizat un element flexibil filiform de încălzire cu un randament de transformare a curentului electric în căldură cu 25—30% mai mare decît al elementelor plane convenționale similare.

Elementul de încălzire din grafit are o structură în care centrul firului este compus din polipropilenă acoperită cu un strat de grafit și cu straturi multiple de rășină; în final, totul se acoperă cu un material plastic electro-izolant..

Acest element de încălzire poate menține o temperatură de 70—80°C, cu același consum de electricitate care este cerut de o placă plană de încălzire la temperatura de 50°C. Într-un experiment în care s-a testat acest element de încălzire, într-o cameră de locuit cu suprafața podelei de 110 m², costul electricității a fost cu 26% mai scăzut decît în cazul utilizării unui element plan, ce se încălzește la 50°C.

Pot fi folosite tensiuni de lucru ale curentului de încălzire de 110—220 V, sau chiar 3—24 V; poate fi alimentat cu energie de la celule solare.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 32

G.M.

Rășină cu permeabilitate înaltă la apă

Firma Mitsubishi Chemical Industries Ltd. a produs o rășină cu permeabilitate înaltă la apă, ce se constituie un strat pentru dezvoltarea pielei artificiale, pereți pentru vase sanguine și alte țesuturi umane.

Rășina este un copolimer al acidului poliaminic și uretanului, cu structură neporoasă. Natura hidrofilă a componenților rășinii, permite trecerea aburului și a apei prin membrane confecționate din acest copolimer, Permeabilitatea la umiditate poate fi controlată prin varierea grosimii filmului făcut din această rășină. Ea se constituie ca o barieră împotriva bacteriilor și a virusurilor, are o compatibilitate excelentă cu țesuturile umane.

Se urmărește utilizarea ei la vase artificiale de sînge, piele artificială și, în perspectivă, la mănuși chirurgicale, membrane separatoare în osmoza inversă sau la separarea gazelor.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 36.

G.M.

Celule solare din Ga Al As

Firma Sharp Corp. a produs noi tipuri de celule solare bazate pe materiale ca galiu-aluminiu-arseniură, mai ușoare și mai subțiri, față de tipurile convenționale. Celulele solare bazate pe GaAlAs au o înaltă eficiență a conversiei luminii, de

17,6%, mai mare decît randamentul de 13,5% asigurat pînă în prezent de celulele pe bază de monocristale de siliciu.

Greutatea specifică a GaAlAs este mult mai mare (mai mult decît dublă) decît a siliciului, electricitatea generală/g gram de celullă este însă de numai 0,14 Wp, comparativ cu 1,03 Wp la siliciul monocristalin. Acest dezavantaj este compensat prin reducerea greutății celulei, filmul putînd fi mai subțire, deoarece electricitatea este generată numai pe suprafața celulei și nu în masa acestuia.

JETRO: The Japan Industrial & Technological Bulletin, 13, nr. 11, 1986, p. 33

G.M.

Email netoxic pentru produsele de aluminiu

Laboratoarele Centrului de Studii și Dezvoltare a Produselor Metalice POLMETAL din Cracovia au elaborat formula și procedeul de aplicare a unui email fără componenți toxici, destinat acoperirii interioare a obiectelor din aluminiu.

Printre avantajele acestui fondant, se citează: elasticitate, posibilitatea aplicării directe într-un singur strat, fără email de fond, temperatură de întărire scăzută și calitate finală superioară.

Componenții ceramici, precis dozați și amestecați, sînd aduși la temperatura de topire de 1 380—1 530 K. Fondantul este granulat prin imersie în apă rece, apoi uscat și condiționat cu aditivi (sticlă solubilă, stabilizanți etc) într-un amestecător cu bile, pînă la granulația de 0,2—0,5, (scara Bayer).

Emailarea obiectelor din Al se face prin pulverizare; întărirea are loc la 740—900 K, timp de 10—15. min. Emailul aderă bine la suport și are o strălucire satisfăcătoare. Masa specifică variază între 1,75 și 1,79 g/cm³, iar capacitatea de curgere se situează între 19—23.

Technique Polonaise, 1/165/1986, p. 6

G.M.

Proceeul PHOSAM-W utilizat pentru îndepărtarea amoniacului

Procedeul PHOSAM-W poate fi utilizat pentru separarea și recuperarea amoniacului din apele acide, care conțin și alți componenți volatili, cum sînt hidrogenul sulfurat, bioxidul de carbon, acidul cianhidric și substanțe organice care sînt prezente în toate procesele pentru recuperarea și conversia combustibilului fosil, în rafinăriile de țiței și în diferite procedee chimice.

În secția de absorbție a instalației PHOSAM-W, amoniacul reacționează cu o soluție apoasă diluată de fosfat monoamoniacal, pentru a forma fosfat diamoniacal: $NH_3+(NH_4)H_2PO_4 \rightleftharpoons \rightleftharpoons (NH_4)_2HPO_4$.

Amoniacul a fost îndepărtat din vapori și a intrat în absorber printr-un contact în contracurent cu soluția de absorbție la o presiune de 0,35—0,7 kg/cm² și la o temperatură de 90—110°.C

Randamentul de absorbție a fost de aproximativ 95—99% și amoniacul rămas în vaporii evacuați poate fi redus la concentrația necesară într-un condensator parțial cu pulverizare, cu un schimbător pe circuitul de pulverizare, reciclînd condensatul la instalația de stripare a apei acide.

Soluția îmbogățită din absorber este încălzită la punctul de fierbere și colectată într-un vas cu presiune scăzută, de unde este pompată în vasul de stripare, care funcționează la o presiune ridicată (13,35 kg/cm²) și la 180—200°C.

Soluția îmbogățită, preîncălzită prin schimb cu soluția diluată și cu vaporii care condensează, este alimentată în talerul de sus, și amoniacul absorbit este evacuat cu fluxul de abur în contracurent. Sursa de căldură este aburul direct sau indirect sau o combinație a lor.

Soluția diluată regenerată se întoarce la absorber prin schimbătoarele de căldură, pentru a completa circuitul de soluție. Pierderile fizice de ioni de fosfat datorate pompării sînt înlocuite periodic prin adăugarea de acid fosforic 75 sau 85%.

Instalația de fracționare este o coloană de distilare care produce amoniac lichid pur în partea de sus și apă fără amoniac, la bază. Ea este proiectată astfel încît să funcționeze la o presiune suficientă pentru a condensa refluxul de amoniac. Sursa de căldură o constituie aburul direct sau indirect, deși orice sursă de căldură care va permite funcționarea la presiune înaltă este acceptabilă. Prin adăugarea unei cantități foarte mici de hidroxid de sodiu la punctul potrivit și prin alte mijloace particulare, se previne acumularea de gaze acide și compuși organici în coloana de fracționare și, deci, contaminarea amoniacului produs. Utilizarea presiunii înalte înlătură necesitatea unui compresor de amoniac. Amoniacul produs este depozitat direct în rezervoare. Aburul de la baza coloanei de fracționare este singurul flux rezidual al procedeului. El este reciclat la instalația de stripare a apei acide și produce o parte din aburul de stripare.

Amoniacul produs îndeplinește toate condițiile impuse amoniacului industrial sau calitățile de a fi utilizat ca îngrășământ.

Sulphur nr. 184, mai-iun. 1986, p. 33

L.B.

Procedeul de granulare cu tambur cu strat fluidizat

Procedeul de granulare cu tambur cu strat fluidizat este o combinare a granulării cu tambur cu tehnologia cu strat fluidizat, în care un strat lichid este solidificat într-un strat fluidizat existent în interiorul tamburului, pe care cad particulele de pe treptele de ridicare. Partea principală a tehnologiei o reprezintă un tambur de granulare orizontal, care se rotește în jurul axei sale. Interiorul tamburului este înzestrat cu o instalație de ridicare specială care împiedică îmbîcșirea. Ceea ce deosebește însă, acest procedeu de granulatoarele cu tambur convenționale este stratul fluidizat intern. Acesta conține niște plăci perforate ușor înclinate, prin care se suflă aerul de fluidizare. Granulatorul este alimentat cu material de însămînțare care poate fi format din particule cu dimensiuni necorespunzătoare reciclate, sau perle care trebuie mărite etc. În granulator, acest material este supus atît operației de mărire a dimensiunii, cît și operației de răcire și uscare (dacă este cazul).

Instalația de ridicare urcă materialul de însămînțare în partea de sus a tamburului, de unde el cade pe suprafața stratului fluidizat. Aici produsul este răcit sau uscat, apoi curge pe baza înclinată a stratului și cade în partea de jos a tamburului. În timp ce cade, materialul este pulverizat cu topitura sau nămolul de alimentare. Granulele acoperite sînt apoi ridicate din nou la stratul fluidizat, unde stratul nou se solidifică prin răcire sau prin evaporarea conținutului de umiditate. Același ciclu este repetat de cîte ori este necesar pentru a se ajunge la dimensiunea de granulă dorită. Împreună cu produsul pulverizat se pot adăuga diferiți aditivi, ca: umpluturi, microîngrășăminte sau alți aditivi specifici.

Avantajele acestui procedeu constau în simplitate, calitatea granulelor și posibilitatea de adaptare la instalațiile existente. După cum s-a văzut, granularea și uscarea parțială sau totală au loc într-un singur dispozitiv. Dimensiunea granulelor poate fi variată prin modificarea curgerii aerului și a timpului de menținere în granulator.

Procedeul are un randament mare de granulare, cu un raport de reciclare de numai 0,8:1, pentru azotat de amoniu și uree. Mecanismul de granulare cu formarea de straturi succesive și răcire produce granule mai tari decît cele obținute prin alte procedee, fără să se recurgă la aditivi speciali, costisitori. Deoarece granularea și uscarea sînt combinate în granulator, evaporarea apei are loc strat cu strat, obținîndu-se un randament mare de uscare și granule dense.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 28

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Productos Quimicos Elekeiroz din Brazilia a anunțat că la sfîrșitul acestui an va începe producția la instalația de acid sulfuric de la Varzea Paulista cu o capacitate de 231 000 t/an. Instalația a fost proiectată de societatea Lurgi do Brazil și va utiliza procedeul cu dublu contact.

Sulphur, nr. 184, mai-iun. 1986, p. 12

L.B.

Societeatea Codelco din Chile a semnat un contract cu societatea Mitsubishi din Japonia, în valoare de 78 mil. dolari, pentru construirea unei instalații de acid sulfuric cu o capacitate de 2 700 t/zi la mina de cupru a societății Codelco, Instalația va intra în funcțiune în anul 1988, iar aproximativ 1 000 t/zi acid sulfuric vor fi destinate exportului.

Sulphur, nr. 184, mai-iun, 1986, p. 12

L.B.

O instalație pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 100 t/zi a fost construită de societatea Drury Industries Ltd. la complexul de aluminiu de la Agbara, în apropiere de Lagos. Instalația va intra în funcțiune în acest an și va utiliza procedeul cu dublă absorbție, iar ca materie primă sulf elementar.

Sulphur, nr. 184, mai-iun. 1986, p. 12

L.B.

Instalația de acid sulfuric de la Baracaldo, Spania, a societății Rontealde, va intra în curînd în funcțiune. Ea va avea o capacitate de 265 000 t/an, va costa 6 mrd. pesetas și a fost construită de societatea Lurgi GmbH din R. F. Germania.
La intrarea ei în producție capacitatea totală de fabricare a acidului sulfuric din Spania va ajunge la 3,2 mil. t/an.

Sulphur, nr. 185, iul.-aug. 1986, p. 11

L.B.

Societatea Kineties Technology International B.V. (KTI) din Olanda construiește două instalații de recuperare a sulfului cu o capacitate de 13,5 t/zi, la Santa Roza, în California. Instalațiile fac parte dintr-o centrală termică pe bază de gaz și vor fi utilizate pentru îndepărtarea și prelucrarea hidrogenului sulfurat din gazele necondensabile; ele vor intra în funcțiune în anul 1987.

Sulphur, nr. 185, iul.-aug. 1986, p. 11

L.B.

În Venezuela societatea Pequiven va construi la complexul său de la Puerto Moron o instalație pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 890 t/zi care va intra în funcțiune în anul 1987. De asemenea planul de extindere a complexului mai prevede construirea unei instalații de amoniac cu o capacitate de 396 000 t/an, a unei instalații de uree cu o capacitate de 100 000 t/an și a unei instalații de acid fosforic cu o capacitate de 296 000 t/an.

Sulphur, nr. 185, iul.-aug 1986, p. 12

L.B.

Societatea Zimbabwe Phosphate Industries va înlocui cuptoarele de calcinare de la instalațiile de producere a acidului sulfuric cu o capacitate de 75 000 t/an, de la Harare, cu cuptoare cu strat fluidizat. Instalația cu un singur flux, care produce acid sulfuric pentru fabricarea acidului fosforic, a superfosfatului simplu și a superfosfatului triplu va reintra în producție în anul 1987.

Sulphur, nr. 185, iul.-aug. 1986, p. 12

L.B.

În Olanda societatea Nederlandse Stickstof Maatschappij BV va construi o nouă instalație pentru producerea amoniacului denumită „instalația E". Aceasta va avea o capacitate de 1 780 t/zi, va costa aproximativ 150 mil. dolari și este prevăzută să intre în producție în anul 1987.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 9

L.B.

Societatea M. W. Kellogg a construit o instalație pentru producerea amoniacului cu o capacitate de 149 000 t/an, la Kitimat, în Canada. Instalația va intra în curînd în funcțiune și va utiliza ca materie primă hidrogenul gazos produs la instalația de metanol a societății Ocelot.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 10

L.B.

La El Tablazo, în Venezuela, vor fi în curînd terminate lucrările de reamenajare a două instalații de producere a amoniacului și ureei. Fiecare instalație va avea o capacitate de 900 t/zi amoniac și 1 200 t/zi uree; ele au fost proiectate și construite de societățile Kellogg și Vepica.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 10

L.B.

Societatea Haldor Topsoe A/S din Danemarca va construi, la complexul de îngrășăminte de la Nangal — India, o nouă instalație pentru producerea amoniacului, care va înlocui instalația de electroliză existentă. Instalația va costa aproximativ 280 mil. rupii. Complexul de la Nangal mai cuprinde o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 83 000 t/an N, o instalație pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 185 000 t/an și una pentru producerea azotatului de amoniu, cu o capacitate de 80 000 t/anN.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 10

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Conversia microbiană

B. Sistemele integrate

Apariţia unui număr tot mai mare de biotehnologii care valorifică diferite deşeuri a dus, în mod firesc, la o anumită experienţă practică din care s-au desprins unele principii generale care au ajuns apoi direcţii ferme de conduită biotehnologică, impulsionînd apariţia şi dezvoltarea unor biotehnologii cu performanţe superioare sub aspect economic. Unul dintre cele mai valoroase principii de acest fel este principiul sistemului integrat, care a generat practica sistemelor integrate. Principiul sistemului integrat comportă un aspect economic, un aspect tehnic (chimic) şi un aspect biologic (ecologic). Este vorba de un principiu care apare prin sinteza a trei aspecte în cadrul unui proces de evoluţie paralelă şi interdependentă şi avînd, în mod cert, o determinare complexă. Din punct de vedere economic era un fapt de mult stabilit atît pentru tehnologiile chimice cît şi pentru biotehnologii (în fond acestea sînt o dezvoltare superioară a celor dintîi), că un proces industrial nu putea avea sorţi practici de izbîndă numai prin aplicarea principiului de fabricaţie a produsului principal. Devenise tot mai evident că cu trecerea timpului vor avea sorţi de izbîndă tocmai acele tehnologii în care erau considerate şi posibilităţile secundare de valorificare a materiei prime supuse procesului considerat. În acest fel, foarte multe procese industriale care începeau cu scopul declarat de a obţine un anumit produs terminau prin a oferi, de fapt, o întreagă familie de produse al căror numitor comun era tendinţa de valorificare exhaustivă a tuturor intermediarilor şi compuşilor colaterali care apăreau în proces.

Astfel, industria chimică (cu atît mai mult biotehnologia) a adoptat definitiv concepţia economcă a rentabilităţii proceselor pe baza redimensionării şi reevaluării tuturor etapelor. Această concepţie integratoare s-a dovedit o concepţie sistemică şi astăzi ea este general acceptată. Din punct de vedere tehnic sau chimic, edificarea oricărui proces industrial trece, în mod obligatoriu, printr-o etapă de stabilire a bilanţului de materiale şi energie, sever controlată de preţul final de cost. În plus, formarea şi utilizarea mai multor compuşi pe parcursul unui sistem de fabricaţie pune problema apariţiei unor subsisteme, a căror dezvoltare concertată este singura cale capabilă să asigure întregului sistem o evoluţie unitară, armonioasă şi eficientă. Un timp, concepţia dominantă a fost că sistemul perfect putea fi realizat pe calea recirculării maxime a materiei şi energiei. Acest tip de perpetuum mobile tehnologic, deşi atrăgea atenţia asupra faptului că un sistem viabil de fabricaţie nu poate exista cu consumuri oricît de mari' greşea în privinţa soluţiei (acesta fiind mai complexă decît simpla recirculare). Analiza majorităţii sistemelor a dus la stabilirea unui număr de elemente caracteristice tuturor proceselor de obţinere a unui produs. Astfel au apărut noţiunile de intrări, ieşiri şi, în consecinţă, cele de traseu (trasee) şi circulaţie în sistem (a materiei şi a energiei de-a lungul unor circuite). Presupunerea teoretică urmată de observaţia practică (la început accidentală apoi sistematică prin practică experimentală special destinată cercetării) că procesul ar avea o evoluţie mult mai avantajoasă prin gruparea într-un anumit fel, optim, a subsistemelor sale, a dus, în final, la ideea că un proces industrial viabil trebuie să fie realizat pe baza unei concepţii integratoare prin care să se asigure tuturor subsistemelor, prin funcţionare concertată, gradul maxim de servire a întregului sistem. Aceste considerente de natură economică şi chimică au fost, în cazul biotehnologiilor, în conses şi cu principiile biologice ale sistemelor. Biotehnologiile au implicat prin concepţia sistemică aspectele ecologice ale participării sistemelor vii la anumite activităţi productive. Din punct de vedere practic, faptul are o importanţă foarte mare pentru evoluţia cunoştinţelor noastre, deoarece a permis o verificare practică a unei concepţii. Edificarea unui proces biotehnologic presupune participarea unuia sau mai multor agenţi biotransformanţi reprezentaţi de sistemele vii (sisteme biologice) cu o structură foarte complicată chiar şi în cazul mai simple sisteme care ar putea fi considerate. Problemele de coordonare pe care le ridică funcţionarea unor asemenea sisteme sînt deosebit de grele şi chiar numai înţelegerea lor necesită eforturi dintre cele mai mari. Ajungînd la folosirea mai multor agenţi biotransformatori (i.e. mai multor specii de vieţuitoare) biotehnologia şi-a plasat activiatea, prin forţa lucrurilor, în domeniul ecologiei (unul dintre cele mai avansate domenii ale biologiei). Aceasta (ecologia) a făcut din teoria sistemică principalul său instrument de studiu al sistemelor vii, reuşind să ajungă pe această cale la înţelegere superioară a proceselor caracteristice lumii vii. Faptul are o deosebită importanţă, întrucît, pe această cale, în domeniul biotehnologiei se stabileşte corectitudinea concepţiei de sistem integrat şi de fapt, folosirea sistemului integrat (integralitate, cum se prezintă în mod specific noţiunea în biologie) care a făcut posibilă însăşi viaţa. Multe ţări, cu niveluri de dezvoltări şi posibilităţi foarte diverse, în momentul de faţă, se orientează din ce în ce mai mult spre soluţia utilizării în biotehnologie a sistemelor integrate. De asemenea, unele biotehnologii se manifestă sub forma unor lanţuri trofice şi, în consecinţă, apare problema adaptării lor la structura specifică a ecosferei în zona lor de manifestare. Realizarea sistemelor integrate reprezintă o etapă superioară de dezvoltare în biotehnologie, şi, totodată, o promisiune de viitor dintre cele mai atractive. În această privinţă se impune constatarea că asemenea biotehnologii se bucură de atenţie în întreaga lume fiind realizate de Belgia, Danemarca, China, Nepal, Noua Zeelandă, Filipine şi S.U.A. Un asemenea sistem biotehnologic integrat se realizează în China, în provincia Guangzhou, în delta rîului Peart şi este un sistem de obţinere a biogazului pentru un sat folosind o biotehnologie în sistem integrat. Satul respectiv are 454 de locuitori şi 20 ha teren arabil, 18,5 ha suprafaţă piscicolă, 6,25 ha de plantaţii de duzi pentru producţia de viermi de mătase şi 4,25 de plantaţii de trestie de zahăr. Pe malurile iazurilor sînt plantaţi banani. Sînt crescuţi porci în scopuri alimentare. Înaintea instalării bioreactoarelor anaerobe, dejectele, resturile de la viermii de mătase şi frunzele şi cojile de banane se deversau în iazuri pentru creşterea peştilor iar mîlul din iazuri se folosea pentru ameliorarea humusului de pe plantaţiile de duzi, trestie de zahăr şi banani. Combustibilul realizat din aceste trei culturi asigura numai 55% din necesităţile menajere locale.

În condiţiile aplicării sistemului, au fost instalate bioreactoare anaerobe, de 5 m^3 pentru 98% din familii. Aceste bioreactoare foloseau în mod curent dejectele animale şi resturile vegetale provenite de la curăţirea iazurilor (anterior aceste resturi nu se foloseau). Aceasta a asigurat fiecărei familii necesarul de combustibil menajer, iar cărbunele nu a mai fost necesar. S-au instalat, de asemenea, încălzitoare solare de apă. Frunzele de trestie şi, în general, alte resturi vegetale au putut fi dirijate spre alte utilizări, în loc să fie consumate drept combustibil.

Un bioreactor de 218 m^3 alimentat cu dejecte porcine a acţionat un generator de 12 kW cu o funcţionare de 3h/zi, care asigura 65% din necesarul de electricitate al întregului sat. Coconii de viermi de mătase au fost uscaţi cu un dispozitiv încălzit prin combustia resturilor vegetale şi a biogazului, care folosea încălzitoare în infraroşu îndepărtat. În acest fel, se economisea 60% din cărbunele întrebuinţat înainte. În plus, timpul de uscare a fost scurtat de la 6 h, cît era cînd se foloseau cărbuni, la 1 h, cît a ajuns prin folosirea becurilor de infraroşu îndepărtat. S-au realizat îngrăşăminte organice prin compostarea a 150 t resturi vegetale care au fost colectate. Combinat cu dejectele porcine acest compost a alimentat bioreactoarele. S-au plantat diverse vegetale pentru porci care au fost hrăniţi şi cu zambile de apă. Peştii de apă dulce sînt principalul produs al regiunii. Ierburile şi dejectele care se adăugau mai înainte iazurilor pentru creşterea planctonului, folosit ca nutriment piscicol, sînt acum, întîi supuse digestiei pentru a produce biogaz. Apoi resturile digestiei sînt deversate în iazuri. Cînd va ajunge la deplina sa realizare, sistemul va furniza peste 85% din energia necesară. Electricitatea produsă de biogaz va

furniza 90% din puterea necesară iluminatului şi scopurilor alimentare. În comparaţie cu anul 1977, creşterea venitului pe locuitor va spori cu 85%. Astfel printr-o redistribuire a aceloraşi componente şi o reechilibrare a balanţei ecologice, sistemul operează transformări avantajoase, cu consecinţe sociale foarte importante. Se atenuează, totodată, factorii de insecuritate a mediului ambiant şi se creează disponibilităţi economice pentru industrie (cărbunele economisit). Deosebit de interesantă, deşi nu tot atît de complexă, pare să fie şi biotehnologia nepaleză realizată la Butwal. Deşeurile agricole, incluzînd dejectele provenind de la creşcătoriile de taurine, sînt supuse fermentaţiei anaerobe metanogene, care furnizează suficient combustibil pentru a pune în mişcare o moară cu o putere efectivă de 7 CP. Energia calorică excedentară a fermentaţiei este recuperată folosind un schimbător de căldură convenabil. Materialul epuizat în urma fermentaţiei constituie un foarte bun composat, care, după uscare (energie solară), are proprietăţi combustibile foarte bune. Staţiunea a realizat, în afara bioreactorului metanogen şi a schimbătorului de căldură, pila de combustie a celor 2 combustibili (gazos şi solid). Trebuie subliniat faptul că biotehnologia integrată nepaleză, deşi pune accentul pe latura tehnologică şi de utilaj, este un exemplu de biotehnologie foarte bine adaptată condiţiilor locale, neprielnice unor manevre prea ample ale agenţilor de bioconversie.

Biotehnologiile integrate neozeelandeze şi filipineze se orientează către obţinerea de carburanţi, pentru economie. Era deci de aşteptat în sensul obţinerii neconvenţionale a combustibililor necesari. Proiectul neozeelandez a fost realizat la ferma energetică Invermay unde s-a realizat o producţie de biogaz care a fost folosită pentru combustia în motoare cu ardere internă de tip Diesel. În mod special, proiectul a realizat un tractor cu combustie mixtă Diesel/metan destinat necesităţilor agricole ale ţării. Efluentul fermentaţiei metanogene s-a dovedit de o mare valoare ca îngrăşămînt, determinînd la unele culturi sporuri de producţie de peste 200% (i.e. 30 t materie uscată/ha faţă de 18 în condiţii clasice de fertilizare şi 9 în condiţii de neîntrebuinţare a îngrăşămintelor). Pentru a corespunde scopurilor propuse, metanul este adus la o puritate de peste 95% în staţii de separare. Obţinerea, în paralel, a bioxidului de carbon ca produs secundar, contribuie la reducerea preţului de cost al ultimului. Biotehnologia stabilită pentru deşeurile agricole a fost extinsă şi la alte categorii de biomasă de tip industrial (resturi de la abatoare), realizîndu-se un pilot cu un bioreactor de 45 m³, care a funcţionat după schema prezentată: Proiectele filipineze, realizate la Rizol, au pornit de la rezultatele deja existente în ţară, adică de la faptul că biogazul obţinut din prelucrarea gunoaielor provenind de la fermele de porci era consumat nu numai în proporţie de 40% pentru necesităţile acestor ferme. Excesul, probă indiscutabilă a rentabilităţii acestei biotehnologii, a fost dirijat spre edificarea, la faţa locului a unei mici industrii prelucrătoare de produse alimentare. Faptul a impulsionat puternic noi investiţii în creşterea animalelor ceea ce a condus la creşterea disponibilului de resturi. Biogazul excedentar atinge 90% din producţia sistemului şi este folosit în scopuri interne pentru morărit, refrigeraţie, pompe de apă pentru puţuri de mare adîncime, generatoare electrice, încălzirea unor retorte, uscare, coacere etc.

Efluentul fermentaţiei anaerobe stocat într-o lagună este un nutriment piscicol excelent şi constituie, în acelaşi timp, o bună bază nutritivă şi pentru creşterea raţelor. Proiectul a realizat bioreactoare cu filtre pentru motoarele (suspensiile) cu un conţinut scăzut de substanţe solide. S-au realizat două noi ferme model, în care bioreactoarele metanogene asigură integral, prin efluent, îngrăşămintele, iar prin metan energia necesară funcţionării instalaţiilor şi uzului menajer. După cum reiese din acest exemplu, preluînd şi dirijînd procese naturale, biotehnologiile integrate filipineze ajung la rezultate economice de mare eficienţă, cu repercusiuni favorabile imediate în sfera condiţiilor materiale de viaţă a populaţiei. Este o demonstraţie convingătoare a capacităţilor economice ale biotehnologiilor de sistem integrat. Biotehnologiile integrate propuse şi realizate de unele ţări europene au debutat din raţiuni de protecţia mediului (în special în cazul Belgiei) şi au ajuns în cele din urmă să-şi stabilească locul şi utilitatea în condiţiile de dezvoltare locală (Danemarca). În ambele situaţii însă problema a evoluat în mod caracteristic „de sus în jos" adică de la procurarea teoretică spre practică, adică în sens invers evoluţiei aceluiaşi fenomen în Asia. Trebuie menţionat faptul că, în acest caz, dezvoltarea respectivelor biotehnologii integrate a antrenat, prin intermediul F.A.O., diseminarea într-o serie de ţări mai puţin dezvoltate sau în curs de dezvoltare cum ar fi Guineea şi Tunisia.

Proiectul belgian (Ronderzeel) integrează compostarea resturilor forestiere (ramuri şi tufişuri reziduale) cu realizarea nutrimentelor pentru producţia de peşte şi producţia de biogaz. Deşi realizat sub egida şi cu sprijinul F.A.O., proiectul este realizat de către o organizaţie neguvernamentală, cu participare internaţională, însă preponderent belgiană. Volumul total al biomasei iniţiale se ridică la 20 000 m³ de ramuri şi tufişuri. În Guineea şi Tunisia, s-au realizat proiecte care, în prima etapă au fost finalizate numai în metanizarea biomasei. Proiectul danez realizat la Vester Hjermitslev, Iutlanda de Nord, îşi propune realizarea unor sisteme eficiente pentru obţinerea energiei destinate consumului rural danez, urmărind, printre altele, degrevarea reţelei electrice şi de aprovizionare cu combustibili (care să devină disponibili scopurilor industriale). Proiectul este guvernamental fiind finanţat de Ministerul Danez al Energiei. Din punct de vedere ştiinţific, proiectul este sprijinit de Centrul Universitar din Aalborg. Sistemul include ca piese principale un bioreactor generator de metan, o pompă de căldură, un boiler cu ulei etc. Este interesantă utilizarea în cadrul sistemului integrat a unei forme tradiţionale de energie neconvenţională — energia eoliană. În principal, sistemul este destinat acoperirii necesităţilor locale ale reţelei de termoficare. Capacitatea sistemului se caracterizează prin realizarea a +55°C (limită superioară) în regim de termoficare (390 kW adică echivalentul a 1 500 m³ gaz/zi). Sistemul preia resturile (gunoaiele) de pe o rază de 2—3 km în jurul satelor în care este amplasat. Pentru a atinge eficienţa termodinamică necesară, biogazul este ars într-un motor cu piston cu cel mai bun raport de compresie posibil. Apa de răcire a maşinii şi gazele de ardere vor furniza căldura necesară termoficării. Pompele de căldură transformă puterea produsă de arzătorul de gaz şi de turbinele eoliene în energie termică de temperatură joasă. Energia electrică excedentară este trimisă direct în reţeaua publică, astfel încît pierderile posibile prin lipsa necesităţilor imediate de consum să nu aibă loc.

Aşa cum reiese din acest ultim exemplu, biotehnologiile integrate devin principalul instrument al unei noi politici energetice a statelor preocupate de înlocuirea combustibililor fosili tot mai greu accesibili şi costisitori. Se pare că ne găsim în faţa unei alternative de viitor.

Internat. Bioenergy Directory Handbook, 1984.

M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Investigaţii fizico-chimice asupra unor complecşi ternari ai dioxouraniului (VI). Lucrarea prezintă un studiu potenţiometirc pe complecşi ai $U^{VI}O_2$ cu acid nitrilotriacetic ca ligand primar şi acizii succinic, malic, maleic, fumaric, malonic, adipic, itaconic, ftalic şi mandelic drept liganzi secundari. Au fost evaluaţi parametrii termodinamici ΔG, ΔH şi ΔS, ΔGc, ΔHc, ΔGe şi ΔHe. S-au studiat de asemenea efectele modificării constantelor dielectrice şi ale tăriei ionice pe mai puţine sisteme. Rezultatele sînt corelate pe baza caracteristicilor sterice şi structurale ale chelaţilor formaţi.

KATKAR, V. S. şi MUNSHI, K. N., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 10, oct. 1985, p. 736—739.

T.S.

Efectul solventului asupra spectrelor IR ale produşilor de autocondensare a lactamelor. S-a studiat originea benzilor apărute în spectrele produselor de autocondensare a lactamelor în domeniul de 1800—1600 cm^{-1}, prin metoda deplasării prin solvent. Aceste benzi manifestă o sensibilitate la solvent în mod distinct diferenţiată, care dovedeşte că ele corespund vibraţiilor de întindere ale benzilor $C{=}O$ şi $C{=}N$ ale grupării acrilamidinice. Pe ansamblu, grupa $C{=}O$ absoarbe la frecvenţe mai mari, în timp ce grupa $C{=}N$ absoarbe la frecvenţe mai mici; numai în spectrul acrilamidinei derivate din α,α-diclor-π-caprolactamei această sucessiune este inversată. Banda $\nu C{=}N$ mai slabă poate fi parţial sau total acoperită de banda $\nu C{=}O$ mai intensă şi atunci ea nu afectează comportarea la solvent a benzii din urmă.

MAZURKIEWICZ. R., Acta Chim. Hung., **122**, nr. 2. iun. 1986, p. 163—167.

A.W.

Adsorbţia unor agenţi tensioactivi cationici pe membrane fosfolipidice şi contribuţia lor la potenţialul membrană-suprafaţă. În lumina electrochimiei interfaciale a fost studiată comportarea la adsorbţie a bromurilor de alchiltrimetilamoniu (agenţi tensioactivi cationici) pe membrane fosfolipidice (din L-α-dipalmitoilfosfaţidiletanolamină). A fost urmărită modificarea survenită la potenţialele electrostatice interfaciale, adică potenţialul zeta a găurilor şi potenţialul de suprafaţă a monostraturilor, cauzate de adsorbţia agenţilor tensioactivi, în vederea lămuririi contribuţiei interacţiunilor electrostatice şi hidrofobe asupra adsorbţiei agenţilor tensioactivi cationici pe membrane fosfolipidice. Analizele efectuate au dus la concluzia că interacţiunea hidrofobă a agentului tensioactiv cu membrana fosfolipidică este principala forţă motoare pentru adsorbţie şi că există o lungime critică a catenei alchilice care promovează adsorbţia agentului tensioactiv. De asemenea s-a stabilit că interacţiunile electrostatice între agentul tensioactiv şi membrana fosfolipidică, şi printre înşişi agenţii tensioactivi, au rol la adsorbţia acestora.

MATSUMURA, H., IWAMOTO, M. şi FURUSAWA, K., Bull. Chem. Soc. Ipn., **59**, nr. 5, mai 1986, p. 1533—1537.

E.B.

Echilibrul la adsorbţie a n-decanului pe zeoliţi cu structură de faujasit. III. Aplicarea modelului celular lărgit la adsorbţia n-decanului pe site moleculare NaX, NaY şi US-Ex. În prima parte a lucrării au fost prezentate rezultatele experimentale cu privire la adsorbţia *n*-decanului pe zeolitul NaY şi pe faujasitul US-Ex, împreună cu calculele modelare respective. În prezenta lucrare se foloseşte o nouă ecuaţie de izotermă, derivată pentru absorbanţi biporoşi, pentru descrierea echilibrului de adsorbţie a *n*-decanului pe site moleculare NaX, NaY şi un faujasit-SiO_2, într-un domeniu de presiuni scăzute ($p\ 10^{-3}<Pa$) şi temperaturi mici ($T<270$ K). Ţinînd seama de un termen în plus în ecuaţia izotermei, pentru structura poroasă secundară, se poate realiza o bună reproducere a datelor măsurate chiar în domeniul de saturaţie a absorbţiei. Ecuaţia pentru izotermă derivată pentru adsorbanţi biporoşi permite totodată şi o interpretare a comportării termodinamice a adsorbatului. Se consideră că la temperaturi scăzute şi la temperaturi mi i, la micşorarea temperaturii (pentru catalizaţi medii adsorbite) se formează un cluster molecular izostar care conduce la coexistenţa a mai multor celule ocupate şi goale.

JÄNCHEN, J., FIEDLER, K. şi STACH, H., Chem. Tech. (Leipzig. **38**, nr. 6, iun. 1986, p. 258—261.

E.B.

Dependenţa sinterizării argintului policristalin de atmosfera de gaze. Deoarece catalizatorii de Ag pe suport folosiţi industrial pentru oxidarea selectivă a etilenei la oxid de etilenă ar trebui să funcţioneze în producţie 4—6 ore, o cerinţă importantă este stabilitatea lor de dispersie. Aceasta se realizează folosind catalizatcri cu mărimea cristalitelor de Ag de 200—400 nm precum şi cu dotarea cu oxizi metalici, în special BaO, care, după formarea catalizatorilor şi în condiţiile de reacţie, se găseşte sub formă de $BaCO_3$. În cercetări anterioare, autorii au constatat că în timpul temperării, are loc o scădere a activităţii catalizatorilor în funcţie de atmosfera de gaz. În prezenta lucrare s-a urmărit influenţa naturii atmosferii de gaz, concentraţiei promotorului ($BaCO_3$) şi temperaturii tratamentului termic asupra vitezei de sinterizare a argintului policristalin, urmărindu-se în acest scop permeabilitatea luminii în timpul temperării. S-a constatat că viteza de sinterizare creşte în prezenţă de gaze puternic chimisorbite şi descreşte la dotări cu $BaCO_3$. Aceste rezultate se bazează pe ipoteza că acţiunea de stabilizare a dispersiei manifestată de $BaCO_3$ la catalizatcri de Ag pe suport se bazează pe destabilizarea compuşilor de Ag^I necesari transportului ionilor Ag^I, cît şi pe o stînjenire a transportului de ioni în aceşti compuşi.

BERGER, U., KRIPYLA, P. şi BECK, L., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 6, iun. 1986, p. 245—248.

E.B.

Formarea, catalizată de protoni, a carbamatului de metil în reacţia acidului izocianic în metanol. Acidul izocianic reacţionează cu alcooli formînd carbamaţi şi alofanaţi. Un studiu cinetic detaliat cu privire la reacţia HNCO-alcool este dificil, însă, deoarece HNCO se produce in situ, ca urmare a instabilităţii lui. Într-un studiu anterior, autorii au dezvoltat o metodă pentru determinarea rapidă a HNCO. În prezenta lucrare, ei au examinat influenţele acidului clorhidric şi a trietilaminei asupra vitezei de formare a carbamatului de metil, folosind o metodă rapidă, într-un domeniu de concentraţii mici de HNCO (<1,3 M), cînd formarea alofanatului de metil este neglijabilă. Viteza de formare a carbamatului de metil poate fi exprimată prin relaţia: $r_c=k_c(HNCO)(H^+)$. Această ecuaţie de viteză este valabilă pentru un domeniu de concentraţii de HCl de 0,76—1,53 mol dm^{-3}. La concentraţii de H^+ mai mici de $4\cdot10^{-4}$ mol dm^3, însă, viteza de reacţie observată este mai mică decît cea calculată, mai ales la concentraţii mari de HNCO. Analizele cinetice arată un mecanism de cataliză prin protoni pentru reacţia dintre MeOH şi HNCO, şi un mecanism de reducere cu privire la viteza de formare a unui acomplex format prin asocierea carbamatului de metil cu HNCO. Etapa determinantă de viteză este reacţia dintre MeOH şi HNCO, sub cataliză de protoni, iar carbamatul de metil format reduce viteza aparentă de formarea lui prin generarea complexului.

YASHITO, H., TAKESHITA, J., OKUWAKI, A. şi OKABE, T., Bull Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 5, mai 1986, p. 1331—1335.

E.B.

Extracţia cu solvent a paladiului (II) din medii apoase de cloruri cu 1,2-bis (*terţ*-hexiltio) etan. Au fost studiate echilibrul şi cinetica de extracţie în toluen, la 303 K, a paladiului (II) din medii apoase de clorură, folosind drept extractant 1,2-bis(*terţ*-hexiltio)etan (amestec), notat prescurtat t-BHTE, respectiv B. Produsul extras s-a dovedit a fi un complex 1:1 de metal:extractant, $PdCl_2B$. Ca mediu de clorură s-au folosit soluţii apoase de acid clorhidric sau de clorură de amoniu conţinînd o cantitate mică de acid clorhidric. Coeficienţii de repartiţie a extractantului au fost stabiliţi a fi $5,5\cdot10^4$, în cazul acidului aclorhidric, şi $2,5\cdot10^4$ în cazul clorurii de amoniu. Rezul-

tatele experimentelor cinetice sînt explicate printr-o schemă de reacţie în care etapele determinante de viteză sînt reacţiile paralele între *t*-BHTE şi $[PdCl_3]^-$, respectiv şi $PdCl_4$)-, în fază apoasă. Constantele de viteză pentru cele două reacţii sînt $k_1 = 6{,}4 \cdot 10^4$ dm³ mol^{-1} s^{-1} şi $k_2 = 2{,}6 \cdot 10^2$ dm³ mol^{-1}s^{-1} la extracţia din mediul de soluţie apoasă de clorură de amoniu, şi $k_1 = 6, 7 \cdot 10^4$ dm³ mol^{-1}s^{-1} şi $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^2$ dm³ mol^{-1}s^{-1}, pentru extracţia din soluţie de acid clorhidric. Diferenţa mare între k_1 şi k_2 poate fi explicată prin faptul că aquatricloro-complexul $[PdCl_3(H_2O)]^-$ este mai mult labil decît tetraclorocomplexul $[PdCl_4]^{2-}$, formaţi cu ionii clorură din mediu. Expresiile pentru viteză propuse sugerează că viteza de extracţie este de ordinul unu în raport cu *t*-BHTE în faza organică, respectiv cu paladiul (II) în faza apoasă, şi de ordinul unu invers în raport cu ionul clorură, în domeniul de concentraţii mici, şi de ordinul zero în domeniul de concentraţii mari.

BABA, Y., EGUCHI, T. şi INOUE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 5, mai 1986, p. 1321—1325.

E.B.

Cinetica oxidării compuşilor carbonilici de către peroxomonosulfat. Acetaldehida, propionaldehida şi butiraldehida. A fost efectuat un studiu cinetic cu privire la oxidarea acetaldehidei, propionaldehidei şi butiraldehidei de către monoperoxomonosulfat de potasiu (PMS), în prezenţa unor concentraţii variate de ion H^+ (circa 10^{-4} pînă la 0,166 M). S-a constatat că diagrama log [PMS] funcţie de timp este liniară chiar peste o conversie 70% de [PMS]. Valorile pentru k_{obs} sînt independente de [PMS], ceea ce arată că ordinul reacţiei în raport cu [oxidant] este unu. În ceea ce priveşte influenţa concentraţiei ionului H^+, s-a constatat că într-un domeniu de *p*H mare (4,4—3,6), k_{obs} descreşte cu descreşterea valorii de *p*H. Valorile de k_{obs} descresc cu creşterea de $[H^+]$ în domeniul $3{,}5 \cdot 10^{-3} - 0{,}166$ M, rămînînd apoi constante, la concentraţii constante de aldehidă. Aceasta înseamnă că reacţia este de ordinul unu invers în cadrul unui domeniu particular de concentraţii de ion H^+, după care se observă o dependenţă de ordinul unu în raport cu (H^+). Dependenţa inversă a ionului H^+, de k_{obs} ar putea fi atribuită unei mai mari reactivităţi a SO_5^{2-}, în comparaţie cu HSO_5^-, cu aldehide, iar creşterea lui k_{obs} cu (H^+) peste o anumită valoare de (H^+) poate fi explicată prin formarea unor compuşi carbonilici protonaţi. Se discută mecanismul reacţiei.

RAMACHANDRAN, M.S., VIVEKANANDAM, T.S. şi ARUNACHALAM, V., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 5, mai 1986, p. 1549—1554.

E.B.

Mecanismul procesului de oxidare a metilbenzenilor cu Pd(II). S-a cercetat influenţa naturii arenelor asupra mecanismului procesului de oxidare în prezenţa Pd(II) în mediu de CF_3COOH, care favorizează mecanismul de transport monoelectronic şi în mediu bazic, care favorizează procesul dielectronic, cu formarea unui compus intermediar paladoorganic. În cazul oxidării metilbenzenilor (toluen, *p*-xilen, mezitilenă, duren) cu Pd(II) în mediu de CF_3COOH, în paralel cu formarea diarilmetanilor, are loc oxidarea arenelor pînă la diarili. Pe baza datelor experimentale, se propun schemele mecanismelor de reacţie cercetate.

KOJEVNIKOV, I.V., KIM, I.V. şi SIDELNIKOV, V.N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 6, iun. 1986, p. 1352—1357.

G.G.

Cinetica oxidărilor catenei laterale N-alchilice. Oxidarea N,N-dimetilanilinei cu hexacianoferat (III) alcalin. Oxidarea N,N-dimetilanilinei cu hexacianoferat (III) alcalin, la tărie ionică constantă, a dat N-metilformamidă. Viteza de reacţie este dependentă de puterea întîi a concentraţiilor substratului şi oxidantului, dar este independentă de concentraţia ionului alcalin în domeniul studiat (0,01—0,10 M). Mecanismul implică o preluare de electron de la amină, cu formarea unui radical intermediar, care a fost detectat prin spectroscopie ESR ca un spectru cu trei linii avînd raportul dintre înălţimile picurilor de 1:2:1.

DASGUPTA, G. şi MAHANTI, M.K., Croat. Chem. Acta, 59, nr. 2, 20 iun. 1986, p. 407—411.

A.W.

Cinetica reacţiilor care au loc în troposfera nepoluată. I. Formularea mecanismului de reacţie. S-a formulat un mecanism de reacţie numit model de fond, care are scopul de a descrie fotochimia în troposfera „nepoluată", adică atmosfera relativ curată ne-expusă perturbărilor directe prin surse de emisie locale. Mecanismul constă din 48 de reacţii chimice, incluzînd 12 trepte fotochimice şi 12 procese de emisie şi de depunere. Selecţia reacţiilor incluse în schemă este bazată pe consideraţii de cinetică competitivă utilizînd parametri recenţi cinetici şi fotochimici. Modelul a fost aplicat la calculul profilurilor de concentraţie din timpul zilei ale poluanţilor în urme ai troposferei.

BÉRCES, T., TURANYI, T. şi HASZPRA, L., Acta Chim. Hung., 122, nr. 2, iun. 1986, p. 147—161.

A.W.

Cinetica reacţiei resorcină-formaldehidă. S-a efectuat un studiu cinetic asupra reacţiei resorcină cu aldehidă formică la temperaturile 65, 70, 75 şi 80°C, utilizînd acid clorhidric drept catalizator. *p*H-ul a fost menţinut la 2,15, 2,38, 2,75 şi 3,20. S-a constatat că viteza de reacţie creşte cu scăderea *p*H-ului. Reacţia urmează o cinetică de ordinul doi. Constanta de viteză globală şi parametrii Arrhenius au fost calculaţi şi comparaţi cu cei ai reacţiilor fenol-formaldehidă şi *p*-cresol-formaldehidă în scopul de a stabili efectul substituenţilor asupra vitezei de reacţie.

MALHOTRA, H.C. şi JASSAL, P.S., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 9, sept. 1985, p. 657—661.

T.S.

Cinetica oxidării acetoinei. S-a studiat cinetica oxidării acetoinei (3-hidroxi-2-butanonei) cu vanadiu(V) în soluţii de acid percloric. S-a găsit că acest oxialcool secundar se oxidează mai rapid decît hidroxiacetona. Reacţia este de ordinul întîi în raport cu vanadiul şi acetoina şi de ordinul doi în raport cu concentraţia ionilor de hidrogen. Oxidantul preponderent s-a presupus a fi cationul dihidroxivanadiu. La concentraţie constantă a ionilor de hidrogen şi la tărie ionică constantă reacţia este de ordinul întîi în raport cu concentraţia ionului sulfat, indicînd cationul vanadiu-dihidroxibisulfat ca un oxidant mai puternic. S-au determinat parametrii de activare şi s-a propus un mecanism de reacţie implicînd formarea unui radical prin transferul atomului de hidrogen în descompunerea complexului acetoin-vanadiu(V), ca etapă determinantă de viteză.

VIRTANEN, P.O.I. şi RONKAINEN, L., Finn. Chem. Lett., 13, nr. 1—2, 1986, p. 1—6.

T.S.

Proprietăţile catalitice ale monofosfaţilor elementelor pămînturilor rare. S-au cercetat proprietăţile catalitice ale monofosfaţilor complecşi $H_3Ho(PO_4)_2$, $K_2CsTm(PO_4)_2$ şi $K_2CsEr(PO_4)_2$. În reacţia de transformare a etanolului în etilenă, folosind drept catalizator $H_3Ho(PO_4)_2$, la temperatura de 550°C, randamentul reacţiei este de 91% mol. Fosfaţii alcalini complecşi, de exemplu $K_2CsTm(PO_4)_2$, exercită o acţiune dehidrurantă. Astfel catalizatorul $K_2CsTm(PO_4)_2$, permite obţinerea acetaldehidei din etilenă cu un grad de transformare de 80% mol. la temperatura de 550°C. Se discută natura mecanismului reacţiilor catalitice arătate.

MELNIKOV, P.P., KOLDAŞEVA, E.M., KUBASOV, A.A. şi LAIS PICEARDA, H., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 6, iun. 1986, p. 1047—1048.

G.G.

Mecanismul procesului de oxidare a acetilacetonei cu apă oxigenată, folosind drept catalizatori complecşi ai Mo(VI). S-a cercetat mecanismul de oxidare a compuşilor dicarbonilici (experimentările s-au făcut folosind acetilacetona) cu H_2O_2, în prezenţa unei soluţii de Na_2MoO_4 cu rolul de catalizator. S-a stabilit că acetilacetona (pentadiena-2,4) este oxidată de H_2O cu formarea unui complex al Mo(VI) cu 3,3-dihidroxipentadionă-2,4. Acest complex a fost separat pentru întîia oară şi studiat din punct de vedere fizico-chimic.

HEXMAN, A.E., NEKIPELEV, V.M., SAFAROV, S.G., ZAMARAEV, K.I. şi MOISEEV, I.I., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 6, iun. 1986, p. 1242—1246.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Transformarea erorii accidentale în eroare sistematică în cursul reducerii datelor. Prin analiza matematică a transformării reductive a datelor servind la obţinerea informaţiei analitice din semnalul analitic măsurat, autorii au demonstrat că reducerea datelor poate transforma eroarea accidentală a probelor de semnal în eroare sistematică apărută în informaţia analitică, în cazul unei transformări reductive de date neliniară. Se arată că, dintre paşii reducerii de date utilizată în cursul evaluării datelor gaz-cromatografice, identificarea picului, corecţia neliniară a liniei de bază, precum şi calculul înălţimii picului sînt transformări nelineare. Autorii au studiat prin experienţe simulate mărimea şi semnul erorii sistematice produse de reducerea datelor, în cazul evaluării datelor gaz-cromatografice, funcţie de raportul semnal-zgomot şi de forma picului.

HANGOS, K. şi LEISZTNER, L., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 6, iun. 1986, p. 282—286.

A.W.

Efectul macroionilor supra indicatorului de *p*H Roşu de Congo. Lucrarea include un studiu al efectului macroionilor ca polietilenglicoli de diferite mase moleculare, alcool polivinilic şi polistiren sulfonat, NaCl şi dioxan asupra comportării spectrale şi *p*H-ului aparent al indicatorului Roşu Congo. Efectul asupra spectrului Roşului Congo apare numai în intensităţile celor două maxime şi nu în poziţia acestora. Aceste schimbări sînt explicate pe baza interacţiilor de tip electrostatic dintre Roşu Congo şi fiecare din macroionii investigaţi.

ASHY M.A. şi BASAHL, S.N., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 10, oct. 1985, p. 751—754.

T.S.

Influenţa transportului de căldură din interiorul probei asupra formei curbelor termoanalitice. Autorii au modelat reacţii la limita dintre faze şi procese cu viteza determinată de transportul termic din interiorul probei, utilizînd curbe termoanalitice simulate cu viteză de încălzire constantă. Ei au descris influenţa coeficientului de trasfer termic, a căldurii de reacţie, a dimensiunilor probei etc. asupra formei curbei, precum şi a parametrilor cinetici estimaţi cu neglijarea rezistenţei termice. S-a utilizat metoda analizei dimensionale în scopul de a exprima cantitativ, din parametrii materiali şi experimentali, abaterea maximă a temperaturii suprafeţei-limită reactante faţă de valoarea programată şi criteriul estimării cu precizia dorită a constantelor cinetice cu neglijarea rezistenţei termice.

POKOL, GY., GAL. S. şi PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 6, iun. 1986, p. 262—270.

A.W.

Un nou criteriu experimental de optimizare a procesului de separare cromatografică a amestecurilor policomponente pe straturi subţiri de sorbent. A fost elaborat un nou criteriu experimental, cantitativ, de optimizare a proceselor cromatografice de separare a amestecurilor policomponente pe straturi subţiri de sorbent, bazat pe compararea cromatogramei reale cu cea optimă, în care numărul de pete este maxim, petele sînt circulare şi dispuse la distanţe egale una de alta. Criteriul de optimizare propus permite aplicarea metodelor matematice de optimizare.

VEXLER, M.A., RODIONOVA, R.A., MINCENKOVA, O.A. şi ARZAMAZŢEV, A.P., J. Analit, Him., **41**, nr. 6, iun. 1986, p. 987—990.

G.G

Studiul selectivităţii unui electrod selectiv la ionul sulfură. S-a studiat comportarea unui electrod selectiv la ionul de sulfură în prezenţa a numeroşi anioni străini, prin metoda soluţiei mixte. Rezultatele au arătat că, în porţiunea nernstiană a curbei de calibrare, electrodul selectiv la ionul sulfură a manifestat o remarcabilă selectivitate, căci dintre cei 32 anioni examinaţi numai ionul de cianură interferă. Totuşi, la pS > 7,2, electrodul s-a comportat supernernstian şi totodată neregulat şi nereproductibil. Aceasta limitează în mod considerabil utilizarea pentru determinarea sulfurii chiar şi în soluţii pure de sulfură. Pentru toate scopurile practice, limita inferioară a determinării de sulfură, fie prin potenţiometrie directă, fie prin titrare, în soluţii dezaerate şi purjate cu azot, pare să fie de aproximativ 2,0 μg/litru.

TUHTAR, D., Croat. Chem. Acta 59, nr. 2, 20 iun. 1986, p. 451—462.

A.W.

O nouă metodă de determinare a zincului bazată pe reacţia de luminiscenţă cu tetrapiridilporfirina. S-au cercetat proprietăţile de luminiscenţă spectrală ale tetrapiridilporfirinei (H_2TPP) şi a complecşilor acesteia într-o serie de solvenţi organici şi soluţii acide (etanol, acetonă, DMFA, HCl, CH_3COOH). Au fost stabilite condiţiile pentru determinarea selectivă a zincului prin complexare cu H_2TPP. Metoda propusă se bazează pe luminiscenţa zincului cu H_2TPP într-o soluţie 0,05 M HCl şi are o limită de detectare de 0,05 μg/ml.

FAKEEVA, O. A., TUPIKOVA, E. V., SOLOVIEV, E. A., JILINA, Z. I. VODZINSKI, S. V., PONOMAREV, G. V. şi MARAVIN, G. B., J. Analit. Him., **41**, nr. 6, iun. 1986, p. 1035—1039.

G.G.

Metodă de extracţie şi determinare a plumbului, zincului şi mercurului. Este descrisă o metodă de extracţie şi determinare spectrofotometrică a Pb(II), Zn(II), Hg(II) prin utilizarea 1-fenil-tiobenzoiltiocarbamide (PTT). Complexul Pb-PTT se extrage în benzen, iar Zn-PTT şi Hg-PTT în cloroform, prezentînd absorbanţă maximă la 385, 400 şi, respectiv, 395 nm. Extracţia cantitativă a plumbului şi mercurului se obţine la *p*H = 5,5, iar pentru zinc la 6,0. Metodele sînt simple şi pot fi utilizate cu rezultate satisfăcătoare pentru determinarea acestor metale din diferite probe de minereuri, aliaje, medicamente, vaposele şi materiale de sudură.

AMBHORE, D. P. şi JOSHI, A. P., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 9, sept. 1985, p. 695—698.

T.S.

Determinarea cadmiului din apele naturale prin absorbţie atomică după o concentrare prealabilă în acid caprinic şi amine. S-a cercetat extracţia cadmiului cu o soluţie 1M de acid caprinic în heptan în prezenţa şi în absenţa piridinei, cu ajutorul benzilaminei şi a 1,10-fenantrolinei. S-a stabilit existenţa unui raport stoichiometric între componente în complexele extrase şi s-a determinat gradul de polimerizare al acestora în heptan. A fost pusă la punct o metodă cantitativă de determinare a cadmiului din apele naturale, bazată pe concentrarea prealabilă a Cd din probe de 200 ori, urmată de determinarea propriuzisă prin absorbţie atomică.

ONIŞCENKO, T. A., ONIŞCENKO, I. K., PIATNIŢKI, I. V. şi SUHA N. V. V., J. Analit. Him., **41**, nr. 6, iun. 1986, p. 1040—1045.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică şi spectrofotometrică derivativă analogă a cromului(III) cu 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(N-propilsulfopropilamino)fenol. Este descrisă o metodă sensibilă pentru determinarea spectrofotometrică a cromului(III) folosind ca reactiv 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(N-propil-N-sulfopropilamino)fenol, notat prescurtat 5-Br-PAPS), un tip relativ nou de reactiv spectrofotometric. Acest reactiv formează cu crom(III) un complex 1:1 (metal:ligand), la încălzire în mediu acid, peste 95°C. Odată format, complexul nu se descompune la adăugare de acid trans-1,2-ciclohexandiamino-N,N,N′,N′-tetraacetic (CDTA), ca în cazul majorităţii altor complecşi. El manifestă un maxim de absorbţie la 592 nm şi dă o absorbanţă constantă la *p*H 3,4-6,2. Pentru o absorbanţă de 0,001, absorbtivitatea molară este $8,94.10^4$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}, iar sensibilitatea este 0,58 ng cm^{-2}. A fost testată influenţa altor ioni prezenţi în afară de crom(III). Sensibilitatea metodei este comparabilă cu cea a metodei cu 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP), dar este superioară prin faptul că CDTA poate fi folosit ca agent de mascare. Metoda poate deveni mai sensibilă atunci cînd se foloseşte o tehnică spectrofotometrică derivativă analogă, cînd determinarea cromului (III) se poate efectua la nivel de ppb.

SIJIJO, Y. şi SAKAI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 5, mai 1986, p. 1455—1458.

E.B.

Distribuția lichid—lichid a complecșilor de zinc și cadmiu cu difeniltiocarbazonă între soluție apoasă și diclormetan. Este investigată extractibilitatea zincului și cadmiului ca ditizonați, din soluții apoase în diclormetan, în scopul aplicării analizei multielementare prin cromatografie pe strat subțire. Au fost determinate valorile *p*H1/2 și constantele de extracție pentru diferite raporturi metal-ligand. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele ale extracțiilor în tri și tetraclormetan și cu constantele de extracție ale altor metale ditizonate.

KOSKINEN, A. L., Finn. Chem. Lett., nr. 6, 1985, p. 242—245.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influența unor adaosuri promotoare asupra electrosintezei peroxidifosfatului de potasiu. Procedeul uzual de obținere a peroxifosfatului de potasiu, $K_4P_2O_8$, se bazează pe electroliza soluțiilor de K_3PO_4, cu electrozi de platină, folosind drept adaosuri promotoare săruri de fluor, de obicei KF. În vederea îmbunătățirii tehnologiei, s-a cercetat rolul de promotor al altor adaosuri, stabilindu-se că în ordinea eficienței acestea se dispun în seria următoare: $(NH_2)_2$ CS > KSCN > $(NH_2)_2$ CO > Na_2SO_3 > KCl. Adaosurile folosite frînează reacția secundară de degajare a oxigenului, mărind randamentul reacției principale, reduc coroziunea electrozilor și elimină dificultățile de separare a fluorului din procedeul clasic.

TIURIKOVA, O. G., KASATKIN, E. V., MILLER, N. B. și CEMODANOV, A. N., J. Pricl. Him, 59, nr. 5, mai 1986, p. 1017—1022.

G.G.

Formarea complecșilor de Al(III), Co(II), Ni(II) și Cd(II) cu 1,2-dihidroxi-3-nitrobenzenul. Formarea complecșilor de Al(III), Co(II) Ni(II), și Cd(II) ai 1,2-dihidroxi-3-nitrobenzenului (3-nitrocatechină, H_2L) a fost studiată în soluții apoase la tărie ionică 0,1 (principal electrolit KCl), la 25°C, cu ajutorul titrărilor potențiometrice. Datele potențiometrice pentru sistemele aluminiu(III)-ligand, cobalt-ligand și nichel-ligand sînt explicate cel mai bine prin formarea a trei complecși succesivi, MLr, și respectiv datele potențiometrice pentru sistemul cadmiu(II)-ligand prin formarea complecșilor ML, $M(OH)L_2^{3-}$ și ML_2^{2-}, cînd $CC_L/C_M > 2$ și $0{,}004 \leqslant C_L \leqslant 0{,}01$.

HÄKKINEN, P., Finn. Chem. Lett., 13, nr. 1—2, 1986, p. 15—19.

T.S.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Influența impurităților asupra transformărilor de fază ale telururii de cadmiu la presiuni ridicate. Telurura de cadmiu, CdTe, își modifică sensibil proprietățile de semiconductor în urma alierii cu o serie de adaosuri metalice. S-a stabilit experimental că adaosurile de Ag, Pb, Zn, Te și Cd, modifică sensibil valoarea rezistenței electrice și domeniul transformărilor de fază la presiuni ridicate, comparativ cu valorile determinate în CdTe pură. Începutul transformărilor de fază în CdTe aliată variază în funcție de valorile presiunilor aplicate.

SKUNS, V. F., VALEVSKI, B. L., SKOROPANOV, A. S., VECER, A. A., PINK, R. L. și MASLENKO, I. S., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 6, iun. 1986, p. 926—929.

G.G.

Sinteza și unele proprietăți ale substanțelor seignettoelectrice cu structură de tipul antimonotantalitului și antimonitului. Compușii cu proprietăți seignettoelectrice de tipul antimonotantalitului ($SbTaO_4$, $SbNbO_4$) și antimonitului ($In_3Sb_5O_{12}$, $Sc_3Sb_5O_{12}$) se utilizează sub formă de monocristale în electronică optică și în optica neliniară. Se descriu metodele de sinteză ale monocristalelor arătate prin procedee hidrotermale, din diferite sisteme complexe și se dau principalele caracterizări fizico-structurale ale compușilor obținuți.

POPOLITOV, V. I. și KAROSLAVSKI, I. M., J. Princl. Him., 59, nr. 4 p. 743—747.

G.G.

Obținerea și proprietățile peliculelor din β-SiC depuse pe suport de cuarț. S-a cercetat variația structurii carburii de siliciu, SiC, obținute prin descompunerea termică a metilclorsilanului, CH_3SiCl_3, în funcție de temperatura de lucru. Descompunerea s-a făcut în condițiile unei concentrații constante de 0,05 g/l CH_3SiCl_3 în hidrogen, la temperaturi de 800—1 250°C, folosind drept suport curatul. S-a stabilit că la temperaturi sub 1 000°C se formează depuneri amorfe de SiC, iar la temperaturi de peste 1 000°C se obțin depuneri peliculare, microcristaline, de β-SiC, cu structură cubică.

AKIMCENKO, I. P., IVANOVA, L. M., PLETIUȘKIN, A. A., LAZAREV, E. N., LAPTEV, A. V. și GORDEEV, A. S., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 6, iun. 1986, p. 955—959

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacția intramoleculară Diels-Alder „regenerabilă de dienă" a 2-piron-6-carboxamidelor. Prepararea și reacția unor sisteme de 1,3-ciclohexadienă condensate. Se arată că 2-piron-6-carboxamidele, preparate din clorură de 2-piron-6-carbonil și alilamine, in situ, suferă o reacție Diels-Alder intramoleculară și formează aducți tetraciclici, anume 3a,4,5,7a-tetrahidro-1-oxizoindolin-5, 7a-carbolactone, care, prin eliminare de dioxid de carbon, trec în 3a, 4-dihidro-1-oxoizoindoline. Derivații de 1(2H)-izochinolone și 1H-2-benzapin-1-onă, adică 3a,4,4a,5-tetrahidro-1(2H)-izochinolona și 2, 3, 4, 5, 5a, 6-hexahidro-1H-2-benzazepin-1-ona, se obțin în mod similar din 2-piron-6-carboxamidele corespunzătoare, prin reacție Diels-Alder intramoleculară. Sînt descrise reacții 1,3-ciclohexadienelor condensate cu N-fenilmaleimida și oxidarea 1,3-ciclohexadienelor la heterociclii benzo-condensate. Rezultă că reacția Diels-Alder „regenerabilă de dienă" a 2-pirol-6-carboxamidelor este o metodă adecvată de sinteză a unor sisteme de 1,3-ciclohexadienă condensată cu cicluri de pirol, piridină și azepină, care sînt intermediari pentru compuși policiclici și heterociclicii benzo-condensați. Stereochimiile compușilor policiclici finali depind de cele ale reacțiilor de cicloadiție intra- și intermoleculare succesive.

NOGUCHI, M., KASIMOTO, S., KAWAKAMI, H. și KAJIGAESHI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, nr. 5, mai 1986, p. 1355—1362.

E.B.

Reacțiile acetalilor de hidrați de carbon. II. Hidrogenoliza acetalilor. Articolul tratează amănunțit utilizarea preparativă în chimia hidraților de carbon a reactivilor $LiAlH_4 \cdot AlCl_3$, respectiv $NaCNBH_3 \cdot HCl$. 4,6,0-acetalii hexopiranozidelor pot fi transformați prin tratare cu primul reactiv în 4-eter/6-hidroxi-derivați, în timp ce prin tratare cu cel de al doilea reactiv, în 6-eter/4-hidroxi-derivați. În cazul acetalilor de tip dioxalan, cu cinci membri, necesarul de spațiu al substituentului în poziția endo este acela care determină în cazul combinației cu ambii reactivi direcția scindării inelului, rezultînd în general eteri axiali. Reducerea la eteri ecuatoriali a derivaților oxo-fenilbenzilidenici constituie o excepție.

LIPTÁK, A. și SZURMAI, Z., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 6, iun. 1986, p. 220—236.

A.W.

Sinteza acidului metilsulfaminic. Acidul metilsulfaminic (AMS) și omologii acestuia constituie o materie primă fundamentală în procesele de sinteză ale unor substanțe sintetice dulci, pentru unele categorii de coloranți și de preparate insecto-fungicide. A fost elaborată o nouă tehnologie pentru sinteza AMS, care se bazează pe sulfonarea dimetilureei cu o soluție de 20—30% acid sulfuric oleum, fără solvent, la temperatura de 75—80°C, urmată de separarea AMS prin cristalizare în soluție de 70—75% H_2SO_4.

GAREEV, G. A., BOLȘEDVORSKAIA, R. L., CERKAȘINA, L. A., FILIPPOVA, T. M., GAER, S. A., VEREȘCEAGHIN, L. I., și SAKOVICI, G. B., J. Pricl. Him., 59, nr. 5, mai 1986, p. 1092—1095.

G.G.

Derivaţii funcţionali ai perfluordecalinei. Perfluordecalina (PFD) şi derivaţii acesteia se utilizează pentru obţinerea unui mare sortiment de preparate medicamentoase. Se prezintă o nouă schemă a procesului de sinteză a derivaţilor PFD. Folosind schema generală propusă, se descrie metodologia de lucru pentru obţinerea derivaţilor funcţionali ai PFD pornind de la perfluobiciclo [4.4.0]deca-5(10)-enă. Se dau metodele de lucru pentru obţinerea unui mare număr de compuşi.

MAKAROV, K. N. PLETNEV, S. I., GHERVIŢ, L. L., NATAROV, V. P., PROKUDIN, I. P. şi KNUNIANŢ, I. L. Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 6, iun. 1986, p. 1313—1317.

G.G.

Despre chimismul agenţilor de organilare. Agenţii de organilare frecvent utilizaţi se pot înşira în funcţie de tendinţa lor descrescătoare la protoliză, adică de capacitatea de a scinda hidrogen „acid" (cel mai greu din CH_4, C_6H_6, cel mai uşor din HCl, H_2SO_4), începînd de la alcalii-organili, continuînd cu compuşii Grignard, zinc-, cadmiu şi mercur-organilii, pînă la organotrifluorsilanii şi organopentafluorsilicaţii recomandaţi mai recent. Folosind ca etalon comportarea faţă de apa situată între cazurile limită de mai sus, agenţii de organilare din seria menţionată manifestă o evoluţie în sensul că, compuşii organomercurici, care ocupă o poziţie specială şi în ce priveşte acţiunea lor de organilare, sînt stabili la apă (chiar dacă nu sînt solubili în apă), iar organotrifluorsilanii şi organopentafluorsilicaţii sînt chiar solubili în apă. De-a lungul seriei descrescătoare prezentate, se scoate în evidenţă şi comportarea agenţilor de organilare faţă de oxigenul din atmosferă, bioxidul de carbon şi lichidele organice. Cu toate că organopentafluorsilicaţii sînt insolubili sau greu solubili în lichidele organice, ei manifestă tendinţa de a da în aceste lichide reacţii în fază solidă, care pot fi efectuate chiar cu produsele în stare de pulbere. Dat fiind că organopentafluorsilicaţii neinflamabili sînt solubili în apă, stabili în apă şi pot reacţiona în acesta, ei permit în unele cazuri organilări fără utilizarea unor lichide organice inflamabile, ceea ce simplifică mult metodele de preparare.

MÜLLER, R., Z. Chem. 26, nr. 6, iun. 1986, p. 193—203.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetări termodinamice pe sistemul cuaternar de faze mixte metanol-apă-izobutanol-izobutiron. I. Cercetări VLE şi LLE în sistemele binare. Echilibrele lichid-vapori (VLE) pentru sistemele metanol-izobutiron, izobutanol-izobutiron şi apă-izobutiron au fost cercetate ebuliometric la 50 şi 70°C şi modelate cu ajutorul modelului NRTL (Renon şi Prausnitz) şi modelului UNIQUAC (Abrams şi Prausnitz). În mod similar s-a procedat şi cu celelalte amestecuri binare rezultate din amestecul cuaternar. Parametrii obţinuţi din calcule modelare urmează să fie folosiţi pentru calcularea sistemelor multicomponente. Diferenţele între cele două modele nu au fost considerabile la sistemele binare. Rezultatele obţinute cu modelul UNIFAC sînt bune pentru sistemele omogene, cu excepţia sistemului metanol-izobutiron, făcînd posibilă prezicerea parametrilor VLE. Nu s-au obţinut prezideri satisfăcătoare la aplicarea procedeului UNIFAC la sisteme eterogene, deviérile în special pentru datele LLE fiind foarte mari.

SÜHNEL, K. şi OBST, S.-O., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 6, iun. 1986, p. 255—257.

E.B.

Calculul transferului de masă în sisteme policomponente bifazice. Se propune un nou sistem de calcul, care permite stabilirea formulelor pentru calculul transferului de masă în sisteme policomponente bifazice, pe baza ecuaţiilor diferenţiale ale transferului de masă în sistemele binare gaz—lichid. Se dau ecuaţiile necesare pentru calculul cîmpului de concentraţie a componentelor sistemului şi, de asemenea, formulele pentru determinarea repartiţiei fluxului de masă şi căldură şi a coeficienţilor de transport pentru masă şi căldură pe întreaga înălţime a reactorului.

KENIG, E. I., HOLPANOV, L. P., MALIUSOV, V. A. şi JAVORONKOV, N. M., J. Pricl. Him., 59, nr. 5, mai 1986, p. 1044—1048.

G.G.

Determinarea mărimii particulelor cu ajutorul dispersiei dinamice a luminii. Multe produse ale industriei chimice străbat în timpul preparării lor o fază dispersă şi vin în comerţ sub formă de suspensii, respectiv emulsii. Caracteristic pentru asemenea suspensii sau emulsii sînt o fază exterioară, dispersantă, şi o fază interioară, dispersată, ambele faze fiind diferite din punct de vedere fizic şi chimic. Fazele disperse au mărimi de particule în domeniul de la cîţiva nm pînă la cîţiva mm, un domeniu care cuprinde, deci, mai multe ordine de mărimi. Difracţia dinamică a luminii s-a dovedit o metodă de cercetare exactă (erori 1—2%) şi rapidă (timpul necesar — circa 1 min) pentru stabilirea mărimii particulelor în domeniul de la 3 nm la 3 μm. În articol sînt descrise bazele tehnicii de măsurare, metodele de evaluare a datelor şi aplicaţii ale metodei în industria chimică.

WAGNER, J., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 7, iul. 1986, p. 578—583.

E.B.

Testări nedistructive la funcţionarea şi menţinerea unor instalaţii chimice. Conductele şi aparatele din instalaţiile chimice sînt proiectate pe bază de cunoştinţe de inginerie, securitate şi de tehnologia materialelor, dar şi după aspecte economice. Testele nedistructive efectuate în timpul funcţionării şi nefuncţionării instalaţiilor chimice au drept scop să dea operatorului informaţii asupra stării instalaţiei cu privire la securitate şi utilizabilitate. Termenele pentru efectuarea unor teste nedistructive la instalaţii chimice şi conducte depind, pe de o parte de interesele operatorului, respectiv de starea instalaţiei, iar pe de altă parte de prescripţiile lucrărilor de regularizare. Pe lîngă termenul la care trebuie efectuată testarea nedistructivă, prezintă importanţă şi volumul testării. Pe baza mai multor exemple din practică este descrisă aplicarea multilaterală a testării nedistructive: controlul stării unui cuptor rotativ din fabricaţia de TiO_2, cu ajutorul termografiei şi ultrasunetului; observarea unui recipient sferic cu amoniac pentru recunoaşterea lipsei de fisuri; verificarea etenşeităţii la părţi de instalaţie la presiuni ridicate, cu îmbrăcăminte rezistentă la coroziune; testeri prin metalografie pe părţi de construcţie care sînt supuse la încărcări mari, pe perioade lungi, la temperaturi ridicate; măsurători de grosimea pereţilor pe conducte în schimbătcare de căldură; metode moderne de analize pentru materiale metalice la măsurători în timpul funcţionării, cum sînt analiza cu emisie atomică şi, în special, analiza spectrală de fluorescenţă de raze Roentgen.

GRÄFEN, H., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 9, sept. 1986, p. 699—706.

E.B.

Murdărirea în condensatoare şi turnuri de răcire. Condensatoarele şi turnurile de răcire sînt ultimele elemente ale procesului termodinamic ale transformării energiei în uzine termice sau nucleare sau în procese chimice. Deşi aparatele şi instalaţiile pot fi de natură diferită, pentru toate este valabil principiul transferului de căldură după care fluxul de căldură care pleacă este proporţional cu suprafaţa schimbătoare de căldură existentă, cu diferenţa medie de temperatură şi cu coeficientul de transfer de căldură din aparat sau din instalaţie. Dacă se schimbă coeficientul de transfer de căldură în funcţie de gradul de murdărire, atunci se modifică fie fluxul de căldură care pleacă, cînd diferenţa medie de căldură este dată, fie se modifică diferenţa medie de temperatură, cînd fluxul termic este dat. La aparate foarte încărcate termic, trebuie să se aştepte totdeauna la o apreciabilă modificare a performanţei termice sau a temperaturii de condensare a condensatoarelor răcite cu apă cînd se produce o murdărire a suprafeţelor schimbătoare de căldură. Acesta este totdeauna cazul condensatoarelor răcite cu apă ale turbinelor mari, în timp ce condensatoarele răcite

cu aer sînt mai puţin sensibile faţă de murdărire deoarece la partea de răcire lucrează cu densităţi mai mici de flux de căldură. Sînt discutate diferite sisteme de curăţire: curăţirea ţevilor cu nervuri în sisteme de răcire pe cale uscată; sisteme de curăţire pentru turnuri de răcire pe cale umedă; sisteme de curăţire pentru condensatoare tubulare.

PAIKERT, P., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 9, sept. 1986, p. 709—715.

E.B.

Economicitatea drept criteriu pentru dezvoltarea, proiectarea şi alegerea de aparate şi maşini pentru etape ale unui proces. Economicitatea este principiul dominant la planificarea tuturor activităţilor în cadrul construcţiei unei instalaţii. În articol sînt prezentate consideraţiile de economicitate de care trebuie să se ţină seamă la planificarea şi proiectarea unei instalaţii. Sînt discutate criteriile de economicitate şi aspecte legate de costurile totale ale unei instalaţii. Alegerea optimă şi proiectarea unui aparat, respectiv maşini, sînt determinate de trei grupe de parametrii: parametrii geometrici ai aparatelor sau maşinilor, care sînt date în prealabil de tipizarea şi programele producătorului; parametrii de produs, specifice clientului, care şi ei sînt de obicei date în prealabil; parametrii variabili, a căror optimizare după criterii tehnico-economice dă cea mai bună soluţie pentru problema pusă. Pe bază de exemple se arată influenţa parametrilor geometrici şi variabili de proiectare asupra economicităţii, indicîndu-se şi premisele care au fost luate în consideraţie.

NILL, B., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 9, sept. 1986, p. 720—731.

E.B.

Cercetări cu privire la procese de separare selectivă. X. Coeficienţi de activitate limită a unor hidrocarburi în dimetilformamidă. Corepunzător însemnătăţii dimetilformamidei (DMF) ca solvent selectiv pentru separarea de hidrocarburi au fost publicate numeroase date pentru coeficienţii de activate limită a hidrocarburilor, dar, în special pentru parafine şi naftene, aceste date sînt contradictorii. În articol se prezintă o evaluare a datelor de literatură, pe baza unor valori experimentale proprii, pentru coeficienţii de activitate limită a unor hidrocarburi în DMF. Experimentările au fost efectuate cu o metodă cinetică de antrenare („exponential dilutor method"), o metodă de măsurare mai nouă, superioară în multe cazuri metodei clasice de retenţie GLC.

ELSNER, TH., HRADETZKY, G. şi BITTRICH, H. J., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 6, iun. 1986, p. 252—254.

E.B.

Separarea, pe cale mecanică, a bioproduselor. Drept bioproducte sînt considerate produsele de metabolism ale sistemelor biologice folosite de om. Prelucrarea bioproduselor foloseşte la separare, purificare şi concentrare. Ea reprezintă partea cea mai costisitoare din procedeele biotehnice. Numai o selecţie, strînsă între procedeele şi aparatele de sedimentare, filtrare sau flotaţie poate fi luată în considerare pentru bioproduse, limitată de proprietăţile nefavorabile pentru separare a acestor produse. Problematica multor procese de separare pe cale mecanică la prelucrarea bioproduselor este legată de dimensiunile mici ale particulelor, diferenţele reduse între densităţile celulelor care trebuie separate cît şi compresibilitatea turtelor de filtarare. Ca urmare, este necesară o adaptare atentă la cerinţele existente pentru separare.

BENDER, W. şi KOGLIN, B., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 7, iul. 1986, p. 565—577.

E.B.

Efectul refluxului şi tensiunii superficiale asupra distilării. Sistemele ce se separă uşor prin distilare (cu volatilitate relativă 2 sau mai mare) sînt influenţate de reflux. Relaţiile teoretice sugerează că eficacitatea maximă de separare se produce cînd λ, raportul pantelor liniilor de echilibru şi de operare este, aproximativ 1. Sistemele care se separă mai greu (volatilitatea relativă apropiată de 1) au eficacităţi de separare mai uniforme pe întreg domeniu de concentraţii. Unele diferenţe de eficacităţi ale aceleiaşi umpluturi pentru sisteme diferite pot fi explicate de diferenţele dintre tensiunile superficiale. Sistemele cu tensiune superficială negativă (în care tensiunea superficială a refluxului scade pe măsură ce coboară pe coloană) dau eficacităţi de separare mai mici decît cele pozitive.

KOSHY, T. D. şi RUKOVENA, F., Hydroc. Process., 65, nr. 5, mai 1986, p. 64—66.

T.S.

Însemnătatea de fisuri între tubur şi placa tuburilor pentru comportarea operaţională a unor schimbătoare de căldură. La construcţia şi funcţionarea unor schimbătoare de căldură trebuie să existe siguranţa ca mediul primar şi cel secundar să fie complet separate între ele. Pentru acesta, legătura între tub şi placă trebuie să fie complet etanşă. Cînd această cerinţă este îndeplinită, folosirea operaţională a schimbătorului de căldură poate fi totuşi perturbată prin reacţii de coroziune care pot avea loc în fisura dintre tub şi placă. În articol sînt descrise diferite tehnici pentru legarea tubului de placă, determinant pentru tehnica legării fiind încărcarea mecanică, termică şi chimică. Ca materiale pentru schimbătoare de căldură s-au dovedit eficace aliaje de cupru şi diferite calităţi de oţeluri rezistente la coroziune. Sînt descrise mecanismele coroziunii în fisuri în cazul unor oţeluri nealiate sau slab aliate, mai puţin rezistente la coroziune (oţeluri-carbon), şi a unor oţeluri crom-nichel, foarte rezistente la coroziune (oţeluri care nu ruginesc). Mecanismele coroziunii în fisuri se deosebesc prin cîteva caracteristici la cele două calităţi de oţeluri. Foarte des apar stricăciuni prin coroziune în fisuri la combinaţiile negru/negru, alb/alb sau combinaţii mixte. Coroziunea în fisuri poate fi provocată şi prin formarea de elemente galvanice între materiale cu comportare electrochimică diferenţiată. Deosebită importanţă printre stricăciunile provocate de coroziune ca urmare a concentrării unor substanţe generatoare de coroziune în fisuri tub/placă are concentrarea leşiilor în apă/circuite de vapori. Pentru ca schimbătoarele de căldură să poată funcţiona fără riscul stricăciunilor produse în fisurile între tuburi şi placa tuburilor trebuie luate măsuri constructive împotriva fisurilor. Problema este discutată pe baza unui exemplu de generator de abur.

ACHTEN, N., HERBSIEB, G. şi WIELING, N., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 9, sept. 1986, p. 732—738.

E.B.

Determinarea volumului optim al camerei de floculare. În proiectarea instalaţiilor de decantare a suspensiilor supuse în prealabil la flocurare, se pune problema stabilirii raportului optim dintre dimensiunile reactorului de floculare şi ale decantorului propriu-zis. Folosind un model matematic, s-a stabilit că procesul de floculare decurge în mod optim atunci cînd particulele de suspensie care compun floculele au dimensiuni comparabile. În acest caz, masa fracţiilor fine este invers proporţională cu durata de agitare a suspensiei, la valori mari ale vitezei de agitare a acesteia şi nu depinde de concentraţia suspensiei. În linii mari se recomandă ca volumul camerei de floculare să fie de 25—30% faţă de volumul decantorului.

EPSTEIN, S. I., J. Pricl. Him., 59, nr. 4, apr. 1986, p. 812—816.

G.G.

Proiectarea reactoarelor pentru reacţii catalitice în fază gazoasă. Este descris principiul după care urmează a fi proiectate reactoarele folosind rezultatele testelor pe un reactor integral de laborator fără determinarea cineticii reacţiei. Metoda este demonstrată pentru reacţia de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă pe un catalizator zeolitic supus schimbului cationic. Setul de curbe conversie/temperatură construite grafic este comparat cu setul de curbe trasate printr-o metodă în care se determină mai întîi cinetica reacţiei. Se discută importanţa metodei cînd cinetica reacţiei nu urmează o dependenţă de temperatură de tip Arrhenius. Pentru aplicarea acestei metode sînt necesare cîteva experimente suplimentare.

KEISKI, R. şi VEIJOLA, V., Finn. Chem. Lett., 13, nr. 1—2, 1986, p. 7—14.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Folosirea unor materiale utile de la catalizatori pentru obţinerea unor fosfaţi speciali. După uzare, catalizatorii folosiţi pentru sinteza amoniacului devin interesanţi pentru obţinerea unor produse de mic tonaj, ţinînd seamă că conţin componente valoroase în concentraţii ridicate. La catalizatorii menţionaţi prezintă interes masele de contact de la desulfurare, din cauza conţinutului ridicat de zinc, şi cele de la conversia oxidului de carbon la temperatură joasă, din cauza conţinutului de zinc. Aceste metale pot fi obţinute prin simplă leşiere cu acid şi prelucrate apoi la difosfaţi. Datorită calităţii, difosfaţii sînt adecvaţi pentru obţinerea de băi galvanice lipsite de cianură. Probleme se ivesc, însă, la prelucrarea maselor de contact cu zinc datorită ionilor sulfură. Totuşi, în difosfatul de cupru conţinutul în ioni de zinc este inferior valorii maxime admisibile.

MERTZSCH, N., SIEMS, H. şi KONERDING, K., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 6, iun. 1986, p. 244—245.

E.B.

Obţinerea pe cale electrochimică a unor soluţii de clorură de aluminiu bazice. Hidroxiclorurile de aluminiu, desemnate de obicei cloruri bazice de aluminiu, în formă solidă sau dizolvată, au dobîndit în ultimul timp interes teoretic şi practic. În articol sînt discutate diferite posibilităţi de obţinere a acestora şi prezentate avantajele procedeelor electrochimice. Obţinerea a fost realizată experimental într-o celulă electrolitică cu circuit şi o celulă verticală cu circuit de electrolit anolit-catolit. Ca anozi s-au folosit table de titan acoperite termic cu Pt şi Ir; catozii au fost din nichel. La densităţi de curent pînă la 3000 $A.m^{-2}$ au fost realizate grade de bazicitate de 2—2,5 fără separare de solid.

HOFMANN, H. şi MÖBIUS, A., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 6, iun. 1986, p. 248—252.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Cercetarea comportării de praf a îngrăşămintelor minerale. Dezvoltatea de praf este o proprietate dezavantajoasă a unui număr mare de îngrăşăminte minerale, dăunînd forţelor de muncă, mediului înconjurător, construcţiilor şi tehnicii aplicate. Cuantificarea dezvoltării de praf în spaţii închise este relativ simplă. La prelucrările îngrăşămintelor minerale, metodele de igiena muncii sînt, însă, greu de aplicat, deoarece numai lagărul de îngrăşămînt se găseşte în spaţiu închis, celelalte părţi ale procesului desfăşurîndu-se în aer liber, în condiţii meteorologice variabile. În articol sînt prezentate cercetările cu privire la verificarea unui procedeu de măsurare a prafului dezvoltat în industrie de potasiu din R.D.G. pentru a se stabili adecvatibilitatea pe toate sortimentele de minerale din R.D.G. Sînt propuse unele valori limită pentru praful de îngrăşăminte, valori care ar trebui menţinute şi la îngrăşăminte minerale îmbunătăţite sau noi.

BRINSCHWITZ, W. şi BLAU, B., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 6, iun 1986, p. 242—243.

E.B.

Căi pentru îmbunătăţirea economicităţii instalaţiilor de rafinare fizică, cu luarea în consideraţie a comportării la separare a componenţilor secundari. Se discută sub aspect comparativ actualele posibilităţi ale îmbunătăţirii economicităţii instalaţiilor pentru rafinare fizică. Se acordă o consideraţie specială comportării la separare a componentelor secundare. Se scoate în evidenţă mai ales modul cum pierderile de stabilizatori naturali pot fi reduse prin schimb în filme în contracurent cu o eficacitate de separare corespunzătoare şi se arată factorii de care depind aceste pierderi. Cheltuielile de exploatare mai mici necesită numere mai mari de talere de separare, cu cădere mică de presiune. Îndeplinirea acestor condiţii recomandă de asemenea utilizarea coloanelor cu filme în contracurent. Astfel se realizează o eficacitate de separare mai mare, care implică şi un randament mai ridicat în ulei. În încheiere se discută amănunţit şi posibilităţile de reducere a poluării mediului înconjurător.

STAGE, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 6, iun. 1986, p. 217—223

A.W.

Controlul funcţionării sistemelor biotehnologice. Importanţa biotehnologiei este tot mai evidentă în zilele noastre. Aceasta se explică pe de o parte prin aceea că soluţionarea problemelor actuale de producţie şi de protecţie a mediului ambiant ale umanităţii devine posibilă prin utilizarea crescîndă a biotehnologiei, iar pe de altă parte, prin faptul că, sinteza rezultatelor microelectronicii moderne şi rezultatelor recente ale biologiei face posibilă obţinerea economică a numeroase produse noi, puţin cunoscute pînă acum. Cele două părţi importante ale sistemelor biotehnologice sînt bioreactorul şi subsistemul de separare. Pentru dirijarea şi reglarea funcţionării bioreactorului — spre deosebire de cea a reactoarelor tradiţionale din industria chimică — este necesară urmărirea simultană a unui mare număr de parametri datele trebuind calculate apoi cu ajutorul computerelor. Cu ajutorul senzorilor moderni şi al sistemelor de procesare a datelor devine posibilă determinarea continuă, în afară de parametrii fizici şi mecanici şi a concentraţiei de masă a celulei, a numărului de celule, a dimensiunilor celulalor, a *p*H-ului, a oxigenului şi bioxidului de carbon dizolvat, a potenţialului redox, a DNA, RNA, NADH. a activităţii enzimatice, a substanţelor dizolvate, a proteinelor şi a componentelor fazei gazoase.

INCZÉDY, J., Magy. Kém. Folyóirait, 92, nr. 6, iun. 1986, p. 247—254

A.W.

Biotehnologia în industria de grăsimi şi tenside. După o scurtă introducere în aspectele de bază ale tehnologiei de fermentaţie, sînt trecute în revistă evoluţiile importante ale „Noii biotehnologii", cu referiri speciale la ingineria genetică, cultura în masă a celulelor animale şi vegetale şi tehnologia bioreactoarelor. Sînt descrise unele aspecte ale strînsei competiţii internaţionale în acest domeniu şi se acordă o importanţă specială prezentării stadiului şi perspectivelor aplicării acestor metode în industria oleochimicalelor şi a produselor bzate pe oleochimicale, de exemplu tenside, detergenţi şi produse cosmetice.

FALBE, J. şi SCHMID, R. D., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 88, nr. 6, iun. 1986, p. 203—212.

A.W.

PETROL PETROCHIMIE

Procese noi, perfecţionări tehnologice şi tendinţe comerciale. Sînt prezentate extrase din comunicările de la întîlnirile anuale ale asociaţiilor specialiştilor din industriile de prelucrare a petrolului şi gazelor şi de obţinere a combustibililor oxigenaţi şi regenerabili (API, NPRA, GPA, OFA şi RFA). Conţinutul articolelor se referă la: relaţia dintre utilizarea alcoolilor ca adaosuri în benzine şi restricţiile de volatilitate ale acestora, instalaţii noi şi tendinţe în producţia de metanol şi MTBE, purificarea gazelor de la instalaţiile Claus şi rafinerii pentru reducerea emisiei de H_2S şi SO_2, CO şi NO_2 în atmosferă, hidrotratarea selectivă a fracţiilor asfaltenice de blaz, etc.

Hydroc. Process., 65, nr. 5, mai 1986, p. 35—48.

T.S.

COROZIUNE

Fenomene de coroziune pătrunsă pe piesele unei instalaţii de răcire a laptelui. Concepţia răspîndită conform căreia piesele din oţeluri anticorozive utilizate de exemplu în domeniul industriei alimentare sau în instalaţiile de producţie agricolă, pentru conducte, rezervoare, armături etc. nu necesită măsuri de întreţinere, nu este corectă. Durata de utilizare planificată a acestor piese (durata de utilizare normativă — 10 ani) poate fi realizată numai atunci, cînd se asigură puritatea suprafeţelor metalice

prin măsuri de întreţinere corespunzătoare. Ca surse de substanţe dăunătoare vin în consideraţie în special soluţiile de curăţat cu conţinut de hipoclorit. Pentru evitarea pagubelor prin coroziune se propun următoarele măsuri: 1. Piesele din oţeluri anticorozive trebuie şterse la anumite intervale de timp cu cîrpe moi, umede; 2. Emanările de gaze dăunătoare din soluţiile de hipoclorit folosite pentru spălat trebuie cît mai mult reduse (depozitarea şi amestecarea în afara spaţiului instalaţiilor, acoperirea rezervoarelor); 3. după terminarea operaţiilor de curăţire cu soluţii de hipoclorit se aerisește pînă la dispariţia mirosului de clor şi se îndepărtează resturile de soluţii; 4. evitarea contactului dintre soluţiile de hipoclorit şi cele acide. Eficacitatea acestor măsuri poate fi verificată prin testul de ştergere: acumulările de cloruri pe suprafeţe metalice nu trebuie să depăşească 5 mg/m².

GRESSMANN, K., Korrosion, 17, nr. 3, 1986, p. 137—142.

A.W.

Despre economia protecţiei anticorozive. Pe baza unei treceri în revistă a cheltuielilor pricinuite de coroziune în mai multe ţări, se subliniază necesitatea unei tehnologii standardizate şi a unei metode pentru evaluarea economică a prevenirii coroziunii şi a pagubelor cauzate de coroziune. Se prezintă definiţii şi metode de calcul cu scopul de a încuraja standardizarea naţională şi internaţională a economiei prevenirii coroziunii. Se face referinţă la un exemplu simplificat pentru alegerea variantei optime din punct de vedere economic a prevenirii coroziunii pornind de la două variante tehnologic posibile.

STOLPE, M., Korrosion, 17, nr. 3, 1986, p. 125—136.

A.W.

DIVERSE

Materiale de vopsit silicatice. Materialele de construcţie minerale servind ca grund pentru vopsea pot fi protejate pe lungă durată prin vopsele pe bază de silicat. Articolul prezintă straturile acoperitoare pentru faţade, analizînd funcţiile şi compoziţia acestor acoperiri. Dintre vopselele silicatice pentru faţade, articolul se mărgineşte la vopselele de silicat (pur) şi cele de dispersii de silicat, tratînd modul de obţinere şi de consolidare, precum şi proprietăţile lor. În acest cadru sînt discutate procedeele de hidrofobizare, deosebindu-se următoarele clase ale hidrofobizanţilor utilizabili pentru construcţii: siliconaţii, răşinile siliconice, silanii monomeri, alchilalcoxisiloxanii şi polisiloxanii cu masa moleculară mare. Se descriu obţinerea lor şi modul lor de acţionare.

REUL, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse 112, (82), nr. 11/12, 30 iul. 1986, p. 403—407.

A.W.

Derivaţi de lanolină — importanţa lor în cosmetica modernă. Derivaţii de lanolină prezintă faţă de lanolina pură multe avantaje. Produsele de fracţionare sînt mai puţin lipicioase şi vîscoase. Cerurile de lanolină propoxilată îmbunătăţesc stabilitatea la temperatură şi depozitare, cît şi luciul. Acizii graşi lanolinici se reumectează mai puţin, datorită catenelor lor lungi de hidrocarburi, decît sistemele tradiţionale de acid stearic. Derivaţii de izopropillanolină se recomandă pentru distribuţia pigmenţilor şi ca agenţi de alunecare. Alcooli lanolinici sînt nu numai plastifianţi, ci măresc totodată capacitatea de ulei a sistemelor ulei/apă. Alcooli lanolinici alcoxilaţi se utilizează ca agenţi de condiţionare în sistemele de şampon şi au proprietăţi de coemulsionare. Produsul Cheleth-24 împiedică formarea de gel în loţiuni. Alcooli lanolinici actilaţi reduc senzaţia de gras şi acţionează ca dizolvanţi în sistemele de ulei mineral/etanol. Lanolina acetilată îşi pierde proprietăţile emulsionante dar, pe ansamblu, este foarte indicată pentru produsele de îngrijire a pielei. Lanolina hidroxilată îmbunătăţeşte aderenţa de piele, în timp ce derivaţii de lanolină etoxilaţi sînt ingredienţi solubili în apă pentru formulările cosmetice.

VERBINNEN, J. P. şi BUCCIOLINI, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, nr. 8, 16 mai 1986, p. 247—252.

A.W.

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
SECŢIA DE CHIMIE
COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

Organizează în perioada ianuarie-iunie 1987 următorul ciclu de conferinţe:

28 ianuarie 1987, „Dezagregrea sub presiune", C. Manoliu (ICITPR, Ploieşti), şi P. Gh. Zugrăvescu (Ministerul Industriei Petrochimice).

25 februarie 1987, „Automatizare şi robotizare în analiza chimică", E. Cordoş (Universitatea din Cluj-Napoca).

25 martie 1987, „Utilizarea analizei termice la stabilirea compoziţiei chimice", D. Todor (Întreprinderea de Cercetare şi Producţie Materiale Semiconductoare, Bucureşti).

29 aprilie 1987, „Procese de separare prin membrane", Gh. Rădulescu (Universitatea din Cluj-Napoca).

27 mai 1987, „Analiza automată a poluanţilor atmosferici", P. Mărcuţă (Institutul de Meteorologie şi Hidrologie, Bucureşti).

24 iunie 1987, „Cele trei trepte ale procesului analitic", G. E. Baiulescu (Institutul Politehnic, Bucureşti) şi P. Gh. Zugrăvescu (Ministerul Industriei Petrochimice).

Conferinţele vor avea loc în sala CNIT din Calea Victoriei Nr. 118, et. I la orele 14.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 — 29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

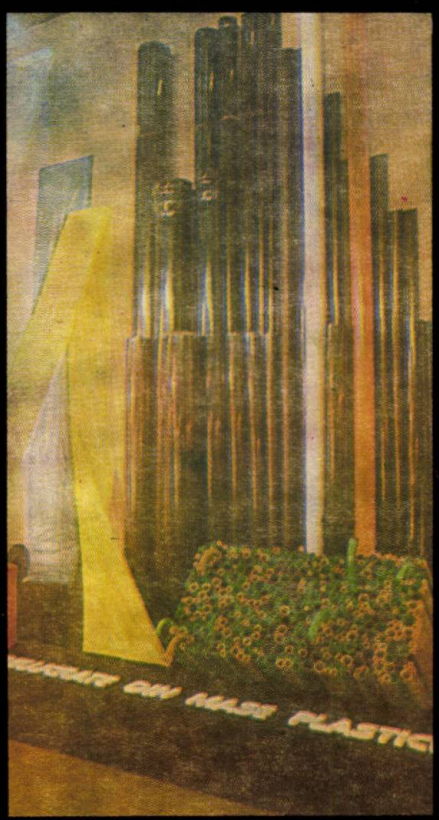
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

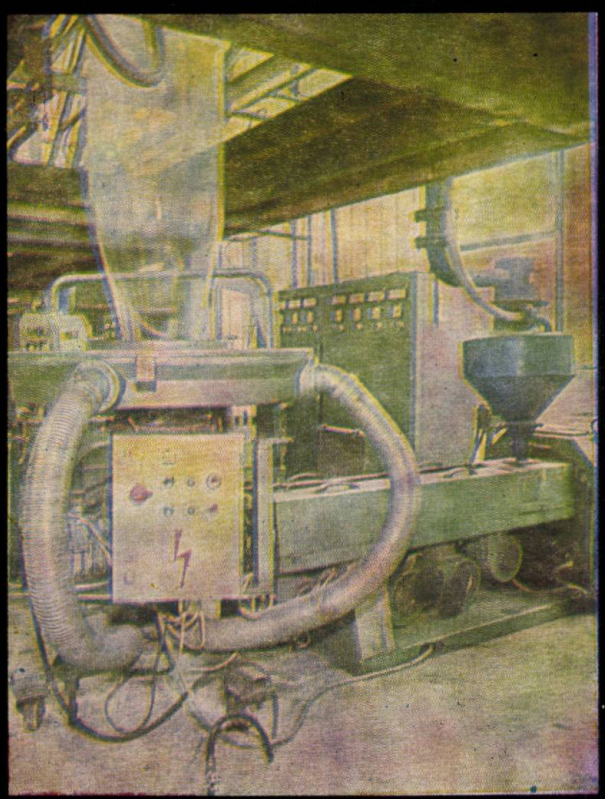
Index 44304

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS
- POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS
- POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS
- POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS





DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

1987 MAI 14

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca
BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208